ZUR KATALYTISCHEN KORROSION VON GRAPHIT

Odo Ruczka

1972

DISSERTATIONS – und FOTODRUCK FRANK oHG
8000 München 2 · Gabelsbergerstr. 15 · Tel.: 2 80 90 90

ZUR KATALYTISCHEN KORROSION VON GRAPHIT

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilian-Universität

zu München

vorgelegt

von

Odo Ruczka

geboren in

Karwin/Oberschlesien

1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter : Prof. Dr. G.-M. Schwab
2. Berichterstatter : Prof. Dr. W. Rollwagen

Tag der mündlichen Prüfung : 9.2.1972

Herrn Professor Dr. Dr.h.c.mult. Georg-Maria SCHWAB danke ich herzlich für die Vorschläge zur Bearbeitung des Themas sowie sein förderndes Interesse.

Herrn Dr. Alwig STINGELE, wissenschaftlichem Referenten am Euratominstitut in Petten, Nordholland, danke ich für die Anregung zu diesem Thema. Die Arbeit stand unter seiner Betreuung.

Ganz besonders möchte ich Herrn DE CAT für die experimentelle Hilfe und Fräulein SCHÜLLER für ihre Unterstützung bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen danken. Herrn Dr. HEERSCHAP verdanke ich viele wertvolle Hinweise auf dem Gebiet der Elektronenmikroskopie.

Nicht zuletzt gebührt mein Dank der Europäischen Atomgemeinschaft für die Gewährung eines Dissertationsstipendiums, das die Arbeit am Euratom-Forschungszentrum Petten ermöglichte, sowie Herrn Dr. LASKE, der sich für den erfolgreichen Abschluß der Arbeit einsetzte.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	3
1. Kurze Übersicht der heute bestehenden Vorstellungen zum Mechanismus der katalytischen Oxydation von Graphit	4
2. Ziel der Arbeit	5
B. Experimentelle Methode	6
C. Verwendete Substanzen	7
1. Herkunft und Reinigung der Graphiteinkristalle	7
2. Aufdampfmaterialien	8
D. Experimentelle Anordnung	9
E. Experimentelle Ergebnisse	14
1. Untersuchung der Defektstruktur der Graphiteinkristalle	14
2. Beschreibung der Versuchsergebnisse über die Katalyse der Graphitoxydation unter Einbezug der Parameter Sauerstoffdruck, Temperatur, Schichtdicke der Katalysatoren und deren chemischer Zustand	24
a) Edelmetalle Ag, Au, Pt	25
b) Unedle Metalle Cu, Ni, Pd	37
F. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse	46

Seite

G. Diskussion 48

1. Betrachtung der Verhältnisse am Kontakt Katalysator - Graphit 48

a) Elektronische Eigenschaften von Graphit 48
b) Metall - Graphit - Übergang 51
c) Oxid - Graphit - Übergang 54

2. Diskussion eines Reduktions-Oxydationszyklus 57

3. Deutung der experimentellen Befunde auf der Basis von Grenzschichteffekten 58

H. Zusammenfassung 62

I. Literaturverzeichnis 64

A. Einleitung

Die Korrosion von Graphit ist wegen ihrer technischen Bedeutung häufig untersucht worden. Insbesondere in jüngster Zeit wird Graphit wegen seiner Hochtemperaturbeständigkeit als Strukturmaterial und als gasdichter Umhüllungswerkstoff für Brennelemente in der Reaktorindustrie verwendet. In diesem Zusammenhang sind Korrosionsprobleme, die durch Kontamination der Oberfläche entstehen können, von großer Bedeutung.

Graphit besitzt infolge seiner lamellaren Schichtstruktur sehr ausgeprägte anisotrope Eigenschaften. Dazu gehört unter anderem auch eine sehr hohe Reaktionsanisotropie gegenüber oxydierenden Gasen. Die Oxydationsrate durch molekularen Sauerstoff ist senkrecht zur Schichtebene um 2 bis 3 Größenordnungen kleiner als parallel zur Schichtebene.

Nachdem es heute möglich ist, durch Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen gasdichte Überzüge aus praktisch einkristallinen Graphitschichten herzustellen, besteht großes Interesse, den Mechanismus der katalytischen Oxydation durch Verunreinigungen aufzuklären, um ihr wirksam begegnen zu können.

Die Oxydation einkristalliner Schichten erfolgt stets an bestimmten Stellen bevorzugt, wobei sich Ätzkrater bilden. Über die Ursachen solcher Ätzkrater gibt es unterschiedliche Ansichten (1, 2). Sie sind entweder auf Strukturdefekte in der Schicht oder auf Verunreinigungen zurückzuführen. Häufig sind beide Effekte kombiniert und eine Entscheidung schwierig.

1. Kurze Übersicht der heute bestehenden Vorstellungen zum Mechanismus der katalytischen Oxydation von Graphit.

Über den Mechanismus der Katalyse bei der Oxydation werden zwei Vorstellungen vertreten (3). Nach Duval (4) sind besonders solche Substanzen wirksam, die ihren Sauerstoff leicht abgeben können, also einwertige Oxide mit kleiner freier Bildungsenthalpie oder höherwertige Oxide. Hauptargument für die Gültigkeit dieses Modells der "Zwischenverbindungen" ist die Unabhängigkeit der Aktivierungsenergie der Oxydation von der Konzentration der Verunreinigungen. Damit wird eine mögliche elektronische Wechselwirkung zwischen Katalysator und Graphit ausgeschlossen.

Demgegenüber steht die zuerst von Long und Sykes (5) entwickelte Elektronentheorie, in der die Vorstellung vertreten wird, daß beim Kontakt eines Übergangmetalls mit Löchern im 3d-Band oder eines Defektelektronenhalbleiters mit Graphit durch Aufnahme von π-Elektronen die Bindung von chemisorbiertem Sauerstoff an Kohlenstoffrandatomen dahingehend beeinflußt wird, daß eine Desorption von CO erleichtert wird. Als geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt der Graphitoxydation wird der Übergang von chemisorbiertem Sauerstoff zur Carbonylbindung angesehen, der durch das Entstehen von π-Elektronenlöchern begünstigt wird. Aus der kleinen Bindungsenergie der Carbonylgruppe ergibt sich eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie der Desorption von CO und damit auch der Aktivierungsenergie der Oxydation.

Ein Mangel dieser Theorien ist offensichtlich die Vernachlässigung der gegenseitigen Wechselwirkung von Katalysator und Graphit. Bei den Katalysatoren handelt es sich häufig entweder um Metalle oder Oxide mit Störstellenleitung, und hier müssen beim Kontakt mit dem Halbmetall Graphit Phänomene auftreten, wie sie von Metall - Halbleiter - Übergängen her bekannt sind. Damit finden aber Oberflächenreaktionen unter dem Einfluß von elektrischen Feldkräften statt, was sehr wohl zu einer Änderung der Aktivierungsenergie der Oxydation führen kann (6). Die

Katalyse wird in diesem Fall wegen der begrenzten Reichweite der Feldkräfte lokalisiert und eine Funktion der Teilchengröße oder Schichtdicke der Katalysatoren.

2. Ziel der Arbeit.

Ziel dieser Arbeit war es, durch lichtmikroskopische und elektronenmikroskopische Untersuchungen den Mechanismus der katalytischen Oxydation von Graphiteinkristallen durch die sechs Metalle Ag, Au, Pt, Cu, Ni, Pd zu untersuchen, wobei eine Interferenz mit Versetzungen und restlichen Verunreinigungen im Graphit möglichst vermieden werden sollte.

Neben einer Untersuchung der unterschiedlichen wechselseitigen Beeinflussung von Metallen sowie Oxiden und Graphit im Hinblick auf deren elektronische Struktur sollte der Einfluß der Schichtdicke auf den Oxydationsablauf geprüft werden.

B. Experimentelle Methode.

Auf ausgesuchte Naturgraphiteinkristalle wurden im Vakuum kleine Punkte von 100 µm Durchmesser und drei verschiedenen Schichtdicken aufgedampft. Danach wurde die Oxydation in einem Heiztischmikroskop bei verschiedenen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrucken beobachtet und photographiert. Aus dem zeitlichen Verlauf der Reaktion konnten dann Rückschlüsse auf den Mechanismus gezogen werden. Aus den mehr oder weniger bekannten Eigenschaften der verwendeten Metalle und Oxide war durch Vergleich des unterschiedlichen Reaktionsablaufes eine Analyse der maßgebenden Faktoren möglich. Durch elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahmen konnte Aufschluß über den chemischen Zustand des Katalysators erhalten werden. Durch ein Dekorationsverfahren mit Gold (2), das monoatomare Stufen an der Oberfläche von Graphit elektronenmikroskopisch sichtbar macht, konnten Einzelheiten des Reaktionsablaufes festgestellt werden, die zum Verständnis des Oxydationsmechanismus beitrugen.

C. Verwendete Substanzen

1. Herkunft und Reinigung der Graphiteinkristalle

Die verwendeten Naturgraphiteinkristalle stammen von den Bleiminen in Ticonderoga, Essey County, New York. Sie sind in Marmor eingebettet und vermutlich aus der Carbonatschmelze durch Zersetzung unter hohem Druck gewachsen, da sie nach Auflösen des Marmors in Salzsäure häufig noch in Calciumoxid eingebettet sind, das mit Flußsäure aufgeschlossen werden muß. Die Kristalle haben einen Durchmesser von mehreren Millimetern und eine Dicke von 200 bis 500 µm.

Gereinigt wurden die Kristalle zuerst chemisch durch wiederholtes Abrauchen in konzentrierter Salzsäure und Flußsäure (1). Danach wurden die Kristalle freundlicherweise von Herrn Dr. Reiser bei der Fa. Sigrid/Meitingen in einem Kohlerohrofen unter Fluoratmosphäre 3 Stunden bei ca. 3000°C geglüht. Damit sollten restliche Verunreinigungen in Form von Fluoriden entfernt werden. Praktisch alle Metalle bilden nämlich bei dieser Temperatur gasförmige Fluoride. Fluor besitzt zudem die Eigenschaft, interlamellar in Graphit einzudringen und kann so den Reinigungseffekt noch verstärken. Eine spektralanalytische Untersuchung, die im chemischen Laboratorium des Reaktorzentrums der Niederlande in Petten durchgeführt wurde, ergab folgende Restverunreinigungen in ppm: B 1; Ca 25; Fe 2; Mg 2; Si 15. Sonstige Verunreinigungen lagen unter der Nachweisgrenze. Ein nochmaliges Ausheizen in einem Pyrographittiegel mit Hochfrequenz unter Ultrahochvakuumbedingungen in einem Ionengetterpumpstand bei 10^{-8} Torr und 2500 sowie 2600°C über 20 min sollte nach (7) die Fehlstellenkonzentration der Kristalle vermindern.

2. Aufdampfmaterialien

Die Metalle Au, Ag, Pt sowie Cu und Pd wurden von Johnson Matthey Chemicals Limited bezogen. Sie waren alle von einer Reinheit von mindestens 99,999. Ni erhielten wir freundlicherweise von Herrn Dr. Bauer, Universität München, mit Angabe derselben Reinheit.

D. Experimentelle Anordnung

Da die durchzuführenden Oxydationsversuche unter möglichst idealisierten Bedingungen, d.h. ohne Beeinflussung durch Reaktionsprodukte wie CO und CO_2 durchgeführt werden sollten, wurden bestimmte Strömungsbedingungen gewählt. Dies erforderte eine spezielle Konstruktion des Mikroofens, die in Bild 1 wiedergegeben ist.

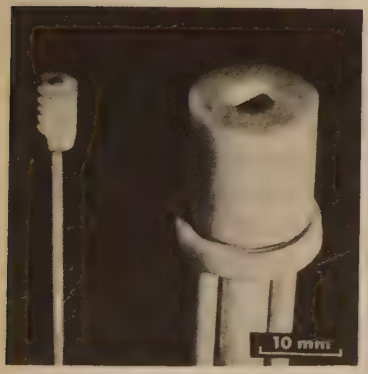


Bild 1

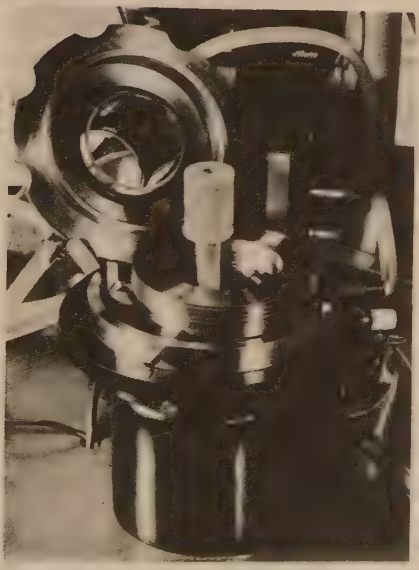


Bild 2

Bild 3

Die kleine Keramikspirale, in der gleichzeitig das Thermoelement zur Temperatursteuerung sitzt, hat die Aufgabe, den Weg des Gasstroms in der unteren Ofenhälfte zu verlängern und so das Gas auf Reaktionstemperatur zu bringen. Auf dieser Spirale war ein Saphirplättchen angesintert, auf dem der Graphitkristall lag. Er wurde durch ein zweites Saphirplättchen mit einem Einschnitt fixiert (Bild 2). Die Gaszufuhr erfolgte durch das Keramikrohr, auf dem der Mikroofen saß (Bild 4).

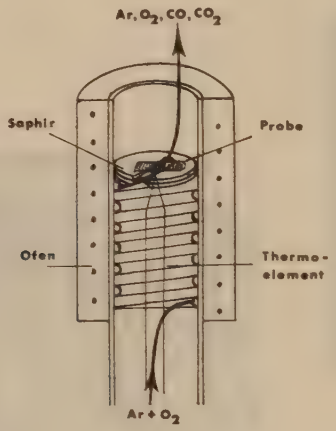


Bild 4

Die Heizwicklung des Ofens bestand aus einer Pt 40 % Rh-Legierung. Sämtliche Platinoberflächen waren mit angesintertem Al_2O_3 abgedeckt, um die Verdampfung von PtO_2 zu vermindern.

Über den Ofen konnte ein wassergekühltes Quarzrohr mit eingeschmolzenem optischem Fenster gestülpt werden und mit einer Vitondichtung hochvakuumdicht geschlossen werden (Bild 3). Damit konnten die Graphitproben im Hochvakuum bei 1200° C ausgeheizt werden und so von adsorbierten Gasen, in der Hauptsache H_2O, und restlichen Verunreinigungen befreit werden.

Evakuiert wurde das Reaktionsgefäß mit einer Öldiffusionspumpe, die mit Octoil S betrieben wurde. Bei Siliconölen besteht die Gefahr einer Siliciumkontamination.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinigung der verwendeten Gase Argon und Sauerstoff gelegt. Insbesondere Wasserdampf, der als Elektronendonator wirkt, sollte vermieden werden. Argon wurde über je eine Kolonne Linde A3 Molekularsieb und BTS-Katalysator und anschließend durch eine Kühlfalle geleitet, die zur Vergrößerung der wirksamen Oberfläche mit Silicagelkugeln gefüllt war. Um eine Verflüssigung zu vermeiden, war nur der Boden der Kühlfalle in flüssigen Stickstoff getaucht. Damit konnte am Ausgang der Apparatur für Argon ein Sauerstoffdruck und Wasserdampfdruck unter 1 ppm gemessen werden. Als Meßgerät dienten das Oximeter von Westinghouse, eine calciumstabilisierte Zirkonoxidfestkörperzelle und ein Hygrometer von Beckmann mit einer Phosphorpentoxidzelle. Die Wasserdampfmessungen wurden auch mit einem Hygrometer von Panametrics, dessen Meßprinzip die Kapazitätsänderung eines Al_2O_3-Films ist, überprüft und waren unter 1 ppm. Dieselbe Reinheit wurde auch für Sauerstoff gefunden.

Durch eine Gasmischanlage, die durch die EMK der Sauerstoffzelle automatisch gesteuert wurde, war es möglich, Sauerstoff-Argonmischungen zwischen 10 ppm und 100 % Anteilen Sauerstoff herzustellen (8).

Die Temperaturmessung erfolgte über das bereits erwähnte Pt-Pt 10 Rh-Thermoelement durch Kompensation. Die EMK des Thermoelements wurde auch hier über einen Verstärker und einen Synchronmotor zur Steuerung der Heizleistung verwendet.

Die Eichung des Ofens wurde durch optische Beobachtung des Schmelzpunktes von Metallfolien aus Ag, Au und Ni vorgenommen. Die beobachteten Schmelzpunkte stimmten innerhalb eines

Grades mit den in der Literatur angegebenen überein (9). Die Temperaturstabilität während der Versuche war besser als 1 Grad. Beim Übergang von Vakuum auf Gasatmosphäre gab es jedoch immer beträchtliche Störungen, so daß das Reaktionsgefäß immer erst vor Beginn der Reaktion mit gereinigtem Argon belüftet werden mußte. Damit konnte aber auch der Anfangspunkt des Sauerstoffeinlasses genauer und der Partialdruck zu Beginn der Reaktion definierter eingestellt werden.

Für die lichtmikroskopische Beobachtung stand ein Leitz-Ortholux-Mikroskop mit einem speziellen auf das optische Quarzfenster korrigierten Objektiv zur Verfügung. Während der Versuche konnten durch ein Steuergerät in definierten Abständen photographische Aufnahmen mit einer 16 mm Filmkamera gemacht werden (10).

Für das Aufdampfen der Metalle wurde eine einfache Vorrichtung konstruiert, die es gestattete, die Graphitkristalle im Mikroofen zu bedampfen. Dazu wurde die Quarzhaube einfach gegen die Aufdampfvorrichtung ausgetauscht. Diese war ein Kreuzstück aus rostfreiem Stahl, in das seitlich die Stromzuführungen mit dem Aufdampftiegel eingeführt werden konnten. Der Tiegel war ein kleines Stück Rohr aus Al_2O_3, in das als Boden ein 0,2 mm starkes Scheibchen von einer 7-adrigen Thermoelementschutzhülle aus Al_2O_3 eingesintert war. Das Metall wurde so gerichtet nach oben und unten abgedampft. Die Heizspirale war aus Wolfram und in Al_2O_3 eingesintert (Bild 5).

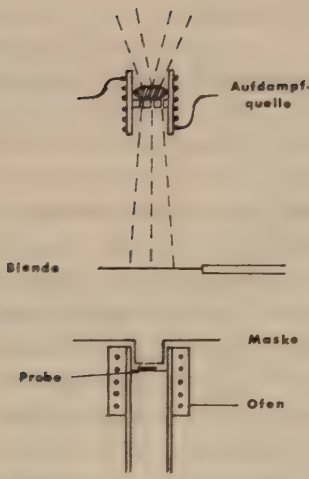


Bild 5

Durch interferometrische Ausmessung der Schichtdicke nach bestimmten Aufdampfzeiten konnten Eichpunkte erhalten werden, die dann zur Herstellung bestimmter Schichtdicken verwendet wurden. Durch Masken über der Probe und eine Abblendvorrichtung war es möglich, geometrische Anordnungen von Punkten verschiedener Schichtdicke aufzudampfen. Die Anordnung hatte zudem den Vorteil, daß auch das Substrat während des Aufdampfens geheizt werden konnte und so gleichzeitig Metallkristalle epitaktisch auf den Graphit aufwachsen konnten und ebenso auch eine Dekoration der Oberflächenstufen, die durch die Oxydation am Graphit entstanden, durchführbar war.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen konnten mit freundlicher Genehmigung von Herrn Dr. Heerschap, Leiter der Abteilung "Structural Analysis", am Philips Mikroskop EM 300 durchgeführt werden.

E. Experimentelle Ergebnisse

1. Untersuchung der Defektstruktur der Graphiteinkristalle

Infolge der Schichtstruktur von Graphit unterscheidet man Defekte,in der Schichtebene, sogenannte basale Defekte, und Defekte, die senkrecht dazu verlaufen, sogenannte nichtbasale Defekte. Erstere wurden ausführlich von Amelinckx et al. (11) beschrieben. Dazu gehören Stapelfehler, Liniendefekte und unter anderem auch Zwillinge. Diese sind bei optischen Untersuchungen ein einfaches Hilfsmittel, die Orientierung in der Schichtebene festzustellen. Sie verlaufen immer parallel der $|10\bar{1}0|$-Richtung und sind einfach Knicke in der Schicht (Bild 6). Der Winkel gegenüber der horizontalen Schichtebene beträgt $20^{\circ}48'$. Diese Zwillinge treten meist in Paaren auf. Kristallographisch sind die Zwillingsebenen $\{11\bar{2}1\}$-Flächen.

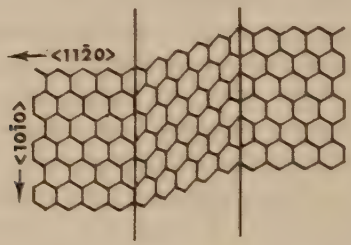


Bild 6
Schematische Darstellung der Zwillingsebene in Graphit.

Wichtiger in bezug auf die Oxydation durch molekularen Sauerstoff, die nur an Randatomen der Schichten stattfindet, sind Defekte, die senkrecht zur Schicht verlaufen, das sind bei Graphit Schraubenversetzungen und Kantenversetzungen an Kleinwinkelkorngrenzen.

Schraubenversetzungen oder Verunreinigungen sind für das Wachsen von Graphitkristallen notwendig, da die geringe Wechselwirkung zwischen den Schichten eine Keimbildung sehr erschwert. Bild 7 zeigt die Oberfläche eines Kristalls mit Wachstumsspiralen.

Der angezeigte helle Streifen in Bild 7 ist ein Zwilling. Daraus ersieht man, daß 5 Kanten der Wachstumsspiralen $\{10\bar{1}1\}$-Flächen sind. Das Wachstum erfolgt am schnellsten in der Richtung, in der die Bindungsenergie am größten ist, also in $|11\bar{2}0|$, das ist hier die Richtung senkrecht zur 6ten Kante. Die Ätzfiguren, wie sie durch feuchten Sauerstoff entstehen, haben stets 2 Kanten parallel zu dieser Kante, da infolge der höheren Bindungsenergie der Kohlenstoffatome allein diese Kanten übrigbleiben (1).

Bild 7

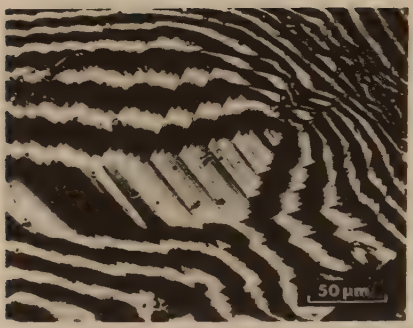


Bild 8

Über die Stufenhöhe solcher Wachstumsspiralen gibt es sehr unterschiedliche Angaben. Ein Häufungspunkt liegt offensichtlich bei 400 Å (1). Es gibt aber auch Mehrfachspiralen, wie dies zuerst von Fitzer und Schlesinger (12) an Pyrographit festgestellt wurde. Wir konnten auch in Naturgraphit solche Mehrfachspiralen finden (Bild 8).

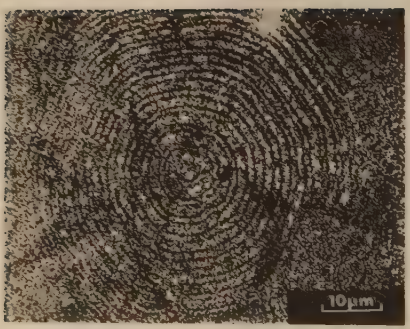


Bild 9

Offensichtlich können auch Stufen von sehr geringer Höhe entstehen. Bild 9 zeigt eine elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme von einem Stück abgespaltener Oberfläche eines Kristalls, der keine optisch sichtbaren Spiralen zeigte. Hier handelt es sich um 2 kooperative Spiralen, die etwas vom Zentrum entfernt zu geschlossenen Wachstumsringen führen. Die Stufen sind mit amorphen Kohlenstoffpartikeln dekoriert. Die Höhe liegt schätzungsweise zwischen 10 und 30 Å.

Beim Spalten von Kristallen parallel zur Schichtebene entstehen Spaltstufen an der Oberfläche, die am Kern der Wachstumsspirale enden. Im Innern solcher Spiralkerne sitzen häufig große Verunreinigungen (Bild 10).

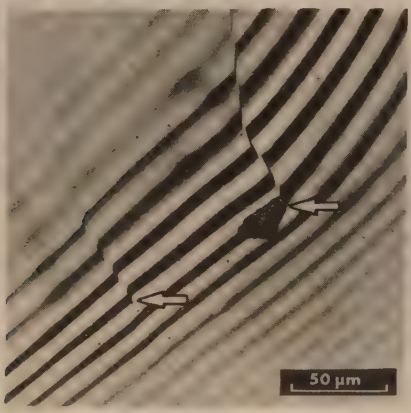


Bild 10

Das Zentrum solcher Wachstumsspiralen wird sehr rasch oxydiert. Bild 11 zeigt solche anoxydierte Schraubenversetzungen. Sie treten entweder einzeln (11a) oder in Paaren auf und sind entweder kooperativ (11b) oder das Gegenteil (11c). Alle 3 Wachstumsspiralen sind auf demselben Kristall gefunden worden. Die Stufenhöhen liegen zwischen 2000 und 5000 Å. Die in Bild 11b gezeigten kooperativen Schraubenversetzungen sind auf der Unterseite des Kristalls und haben keine Beziehung zu denen auf der Oberseite.

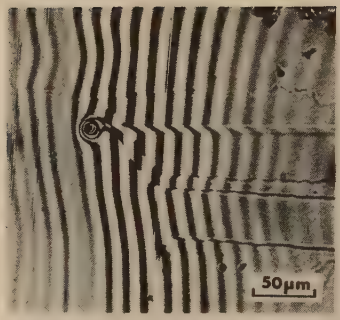


Bild 11a

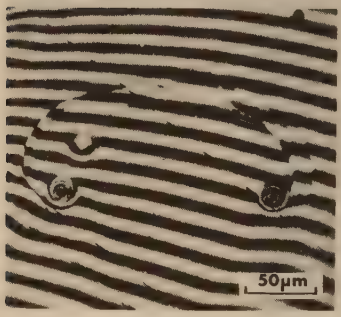


Bild 11b

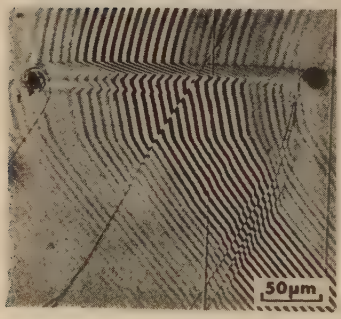


Bild 11c

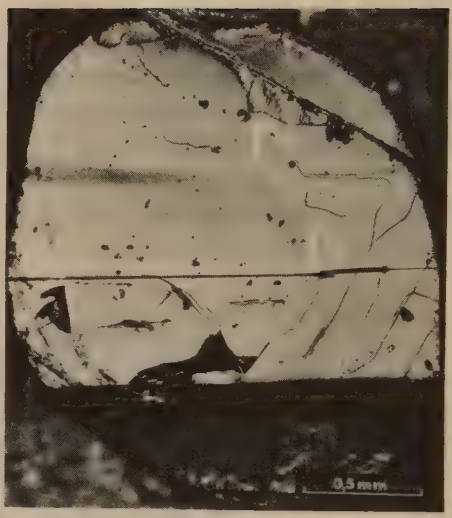


Bild 11

Bevorzugte Oxidation an Wachstumsspiralen. Der Kristall wurde 10 min bei 900°C und 760 mm O_2 oxidiert. In Bild 11a ist die obere Stufe ein Zwilling, der im Zentrum der Wachstumsspirale endet. Die Spaltstufe ist von gleicher Höhe.

Oxydationsversuche an Einkristallen zwischen 850 und 900°C zeigten, daß Spaltflächen, die ohne sichtbare Stufen waren, weit schlechtere Qualität besaßen als solche, die wenige sehr hohe Stufen besaßen.

Bild 12a

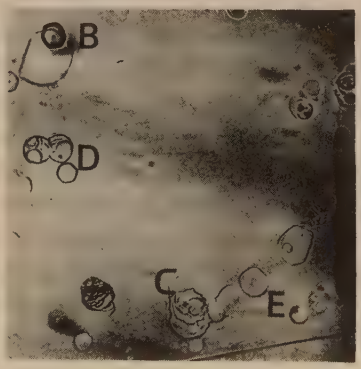


Bild 12b

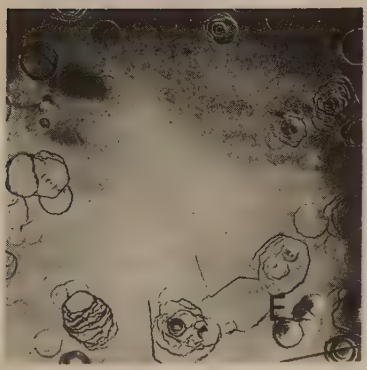


Bild 12c

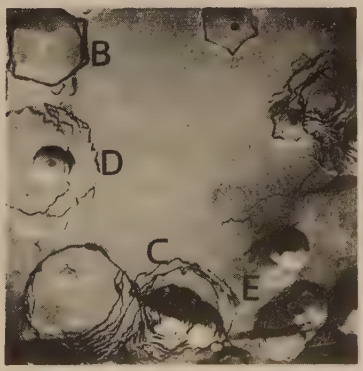


Bild 12d

Bild 12a, b, c und d zeigen Aufnahmen, die während der Oxydation bei 900°C und 1 atm. Sauerstoff gemacht wurden. Wiedergegeben ist der Zustand zu Beginn (12a), nach 20 min. (12b), nach 30 min. (12c) und nach 70 min. (12d).

Die Bilder geben einige interessante Einzelheiten wieder. Die unter A bezeichnete Erhebung ist eine Blase, die von restlichem Fluor stammt, das während der Hochtemperaturreinigung in den Kristall eingedrungen ist. Obwohl die Kristalle nach dem Ausglühen in Argonatmosphäre abgekühlt wurden, blieben doch Reste von Fluor im Graphit zurück. Durch eine Art Einschnürung kann das Fluor nicht mehr aus dem Kristall heraus. Ein ähnlicher Effekt wurde auch von Heerschap (13) an $FeCl_3$ gefunden, das interlamellare Verbindungen mit Graphit eingeht. Bei hohen Temperaturen wird das durch Zersetzung frei werdende Chlor ebenfalls in Form von Blasen eingeschnürt und kann den Kristall nicht mehr verlassen (sog. self-trapping).

Das Teilchen B ist eine Verunreinigung, mit der der Graphitkristall beim Einbringen in den Ofen unabsichtlich kontaminiert wurde. Dieses Teilchen ist während des Aufheizens bei 1300°C nicht verdampft. Während der Oxydation bildet es einen flachen Ätzkrater, der sich durch die Kontamination der senkrechten Wände weiter ausbreitet. Ähnliches beobachtet man auch an den Stellen C und D, nur sitzen hier die Verunreinigungen offenbar im Graphit.

Aus der Tatsache, daß die Anzahl der Zentren eines Ätzkraters sich während der Oxydation ändert, wie z.B. in E, wo in Bild 12c noch 5 zu sehen sind, in Bild 12d nur noch 3, ist anzunehmen, daß sich während des Kristallwachstums mehrere Schraubenversetzungen zu einer großen Mehrfachspirale vereinigen können.

Die Wachstumsgeschwindigkeit solcher Ätzkrater in c-Richtung hängt sehr vom Grad der Verunreinigung im Zentrum der Spirale ab, wie in Bild 13 zu sehen ist. Sie ist aber auch abhängig

von der Stufenhöhe der Versetzung (Bild 14). Die laterale Ausbreitung ist bei gegebenen Reaktionsbedingungen linear mit der Zeit, wird aber von den lokalen Verunreinigungen beeinflußt.

Bild 13:

Einfluß von Verunreinigungen auf das Wachstum parallel und senkrecht zur Schichtebene von Graphit. Pfeil weist auf Verunreinigung im Kern eines Ätzkraters (Stelle C in Abb. 12d). (Zweistrahlinterferenzaufnahme mit grüner Hg-Linie.)

Bild 14:

Einfluß der Stufenhöhe der Versetzung auf das Wachstum der Ätzkrater senkrecht zur Schichtebene. Pfeil weist auf die aus 3 Spiralen entstandene Versetzung. Die Wände des Ätzkraters sind steiler als die der benachbarten (Stelle E in Abb. 12d). (Zweistrahlinterferenzaufnahme.)

Im Zentrum von kontaminierten Ätzfiguren wurde bei einer Untersuchung mit der Mikrosonde nur Ca gefunden. Die Untersuchung wurde am Euratom-Institut Karlsruhe durchgeführt.

Aus diesen Oxydationsversuchen zogen wir eine wichtige Konsequenz: Gerade Kristalle mit sehr glatten Spaltflächen enthalten sehr viele Wachstumsspiralen und feinverteilte Verunreinigungen. An solchen Flächen muß während des Kristallwachstums eine starke Übersättigung an Kohlenstoff herrschen, die durch Keimbildung an Verunreinigungen und Bildung von Versetzungen abgebaut wird. Der Einbau von Verunreinigungen ist aber nicht notwendig, wenn Schraubenversetzungen mit sehr großer Stufenhöhe vorhanden sind. Bild 15 zeigt eine solche Versetzung, die als Charakteristikum für die Auswahl der Kristalle für die Korrosionsversuche angesehen wurde.

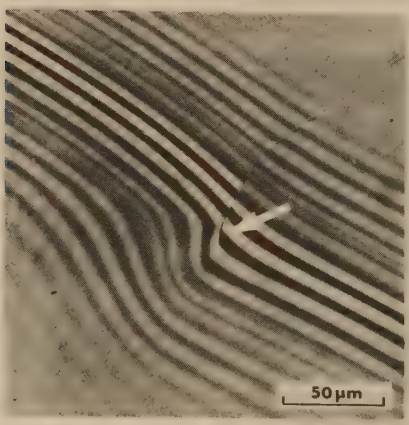


Bild 15

Spaltstufe einer verunreinigungsfreien Wachstumsspirale. Stufenhöhe ca. 2500 Å.

Um auch den Einfluß der Konzentration von Einzelfehlstellen festzustellen, wurden einige Proben 20 und 40 min. bei 700°C und 760 Torr Sauerstoffdruck oxydiert und die entstandenen monoatomaren Ätzringe mit Gold dekoriert, so daß sie elektronenmikroskopisch beobachtet werden konnten.

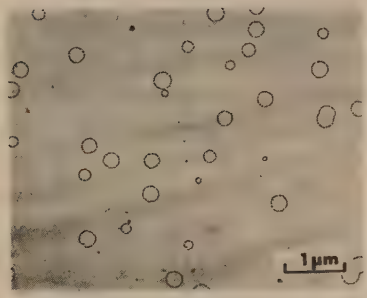


Bild 16

Bild 16 zeigt eine ungetemperte Probe, Bild 17 eine 20 min. bei 2600°C getemperte Probe. Beide sind 20 min. unter den oben angegebenen Bedingungen oxydiert. Die Abnahme der Fehlstellen ist deutlich sichtbar. Bild 18 zeigt eine 40 min. lang oxydierte Probe. Man sieht deutlich das Entstehen von Ätzringen in der folgenden Schicht. Die Ausbreitung der Ringe ist etwa linear.

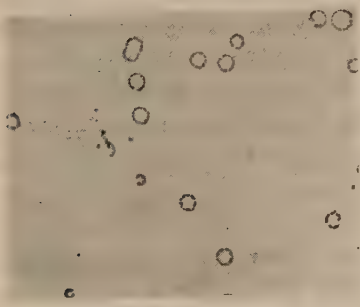


Bild 17

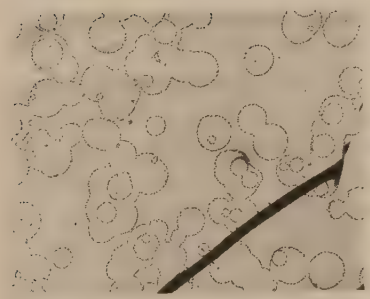


Bild 18

Die Oxydationsgeschwindigkeit stimmt genau mit den von Henning (2) für Sauerstoff bei 700°C gefundenen Werten überein.

Zu Beginn scheint eine Inhibierung zu bestehen, was man aus den kleineren Radien einiger Ringe schließen kann. Die Oxydationsrate senkrecht zur

Schicht beträgt bei 700°C und 760 Torr Sauerstoff etwa 2 Atomlagen pro Stunde.

Die Oxydationsrate parallel zur Schichtebene beträgt 1 µm/Std. Bei 600°C war innerhalb einer Stunde keine Ringbildung mehr feststellbar. Ein Versuch bei 7,6 Torr und 700°C ergab eine Ausbreitung der Ringe, die etwa proportional der vierten Wurzel des Sauerstoffdrucks ist. Weitere Versuche wurden nicht durchgeführt.

2. Beschreibung der Versuchsergebnisse über die Katalyse der Graphitoxydation unter Einbezug der Parameter Sauerstoffdruck, Temperatur, Schichtdicke der Katalysatoren und deren chemischer Zustand.

Die Katalysatoren können in 2 Gruppen eingeteilt werden. Die Edelmetalle zeigen eine sehr geringe Neigung zur Oxidbildung, während die übrigen Metalle Cu, Ni und Pd sich sehr rasch oxydieren und unter den angewandten Reaktionsbedingungen ausschließlich in Form von Oxiden auftreten.

Bei der angewandten Kombination von optischer Mikroskopie und Elektronenmikroskopie muß berücksichtigt werden, daß sich hier ein Bereich von 1-2 Größenordnungen nicht überlappt. Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahmen reichen bis zu 800Å, während die lichtmikroskopisch beobachtbaren Phänomene bei einigen Zehntel µm beginnen, jedenfalls bei der schwachen Vergrößerung von 100fach, die bei Heiztischmikroskopie realisierbar ist. Dies betrifft die Beobachtung senkrecht zur Schichtebene. Zudem erfordert die Elektronenmikroskopie eine sehr spezielle Probenpräparation, insbesondere, wenn es sich - wie in unserem Fall - um einkristallines Material handelt. Das Substrat Graphit muß möglichst dünner als 500 Å und ohne Falten und Knicke sein, um überhaupt interpretierbare Beugungsbilder zu liefern. Eine direkte elektronenmikroskopische Analyse der optisch beobachteten Ätzfiguren war daher nur in wenigen Fällen

möglich. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen sind daher als Ergänzung für den Einfluß sehr dünner Schichten und kleiner Teilchen auf den Katalysemechanismus anzusehen.

Bei der folgenden Aufzählung der experimentellen Befunde sind je nach Größe des Effektes die lichtmikroskopischen oder elektronenmikroskopischen vorangestellt. Wir beginnen mit den Edelmetallen.

a) Edelmetalle Ag, Au, Pt.

Silber

Aufgedampfte Silberfilme von 200, 400 und 600 Å Dicke zeigten bis etwa 300°C und 760 mm O_2 keine katalytische Aktivität. Oberhalb 300°C bilden sich aus den Filmen kleine Teilchen, die langsam in die Graphitproben einsinken, also senkrecht zur Schichtebene katalytisch aktiv sind. Dies trifft für die dickeren Teilchen zu. Die dünnen Silberschichten bilden kleinere Teilchen, die nach einem kurzen Einsinken in Graphit flache Kanäle parallel zur Oberfläche bilden. Um die Silberteilchen bilden sich dünne Filme, die unter Umständen größere Teile der Graphitoberfläche bedecken. Das Oxid hat eine kubischflächenzentrierte Struktur mit der Gitterkonstanten von 5,5 Å, die Orientierung ist $(100)_{AgO_x} \parallel (0001)_{Graphit}$. Es dürfte sich dabei um das erstmals von Polle (14) identifizierte kfz Oxid AgO_x handeln.

Die Aufnahme 19a zeigt ein Stück einer abgespaltenen Oberfläche

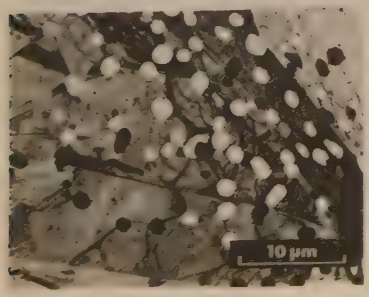


Bild 19a

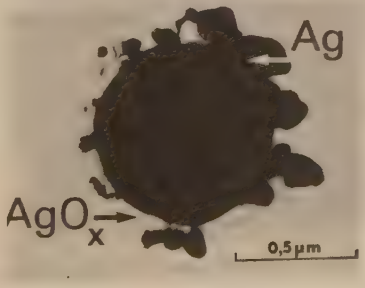


Bild 19b

eines 1 Stunde bei 350°C und 760 Torr O_2 oxydierten Silberfilms. Zum Abspalten wurden die Kristalle mit der korrodierten Fläche nach unten mit einem alkohollöslichen Harz auf einen Objektträger aufgeklebt und von der Rückseite mit Tesaband abgespalten. Bei dieser Prozedur passierte es öfters, daß Teilchen entweder im Kleber oder an der abgespaltenen Schicht hängen blieben. Deswegen fehlen an vielen Stellen die Silberteilchen. Abb. 19b zeigt eine stärkere Vergrößerung. Man sieht deutlich den dünnen Oxidfilm am Rand des Teilchens.

Abb. 20a und b zeigen im Hell- und Dunkelfeld einen solchen dünnen Oxidfilm, der die Oberfläche von Graphit zu benetzen scheint.

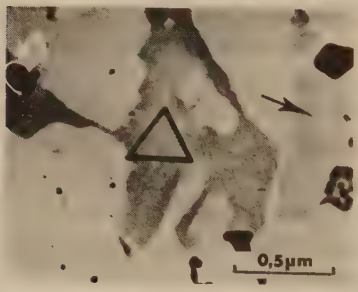


Bild 20a

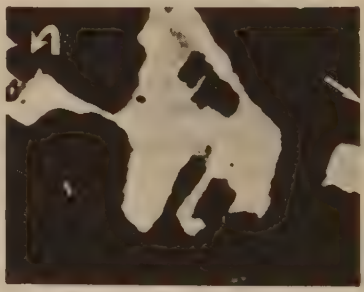


Bild 20b

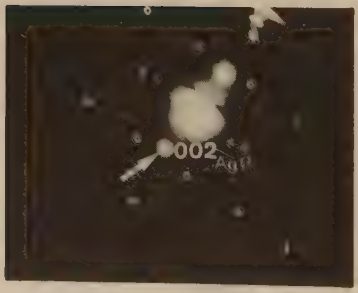


Bild 20c

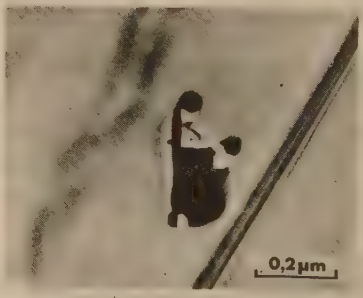


Bild 20d

Die Dunkelfeldaufnahme wurde mit dem Beugungspunkt 002 aufgenommen, die Beugungsaufnahme (Abb. 20c) mit einer Feinbereichsblende an der in 20a angezeigten Position. In der Dunkelfeldaufnahme sind Graphit und Silber schwarz. Der Film rechts im Hellfeldbild hat eine um 45° gedrehte Position relativ zum linken und ist daher im Dunkelfeldbild ebenfalls nicht sichtbar. Bei der Auswertung der Beugungsbilder konnten die Graphitpunkte als interner Standard benutzt werden. Zur Verdeutlichung sind sie mit Ringen gekennzeichnet. Bild 20d zeigt, daß der sehr dünne Oxidfilm in c-Richtung, d.h. senkrecht zur Schichtebene korrosiv ist.

Proben, die für elektronenmikroskopische Untersuchungen vorgesehen waren, wurden nach Ablauf der Reaktion im Reaktionsgefäß mit einem kräftigen Gasstrom von reinstem Argon abgekühlt. Infolge der besonderen Konstruktion war der Wechsel von Sauerstoff auf Inertgasatmosphäre in wenigen Sekunden möglich, und die Abkühlung war wegen der geringen Trägheit des Ofens in einigen Minuten erfolgt. Trotzdem führten wir einige Kontrollmessungen durch. Wir unterwarfen aufgedampfte Silberkristalle, die ursprünglich im Vakuum auf derselben Temperatur waren, dem Abkühlprozess durch Argon. Dabei konnte keine Oxidbildung festgestellt werden.

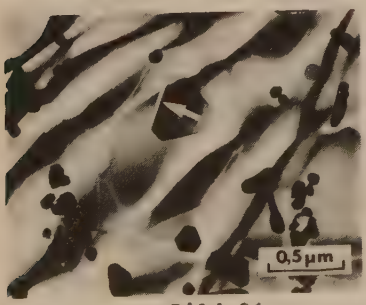


Bild 21a

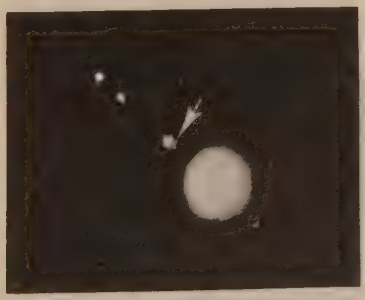


Bild 21b

Bild 21 zeigt einen Ag-Kristall, der durch Aufdampfen auf einen bei 200°C befindlichen Graphitkristall entstanden ist und in

Argonatmosphäre abgekühlt wurde. Die gezeigte Aufnahme ist ein Dunkelfeldbild von einem (111)-Zwillingsdiffraktionspunkt (Abb. 21b). Die Orientierung des Kristalls gegenüber Graphit ist $(111)_{Ag} \parallel (0001)_{Graphit}$ mit $|110|_{Ag} \parallel |11\bar{2}0|_{Graphit}$. Neben den (220) Punkten von Ag treten noch stark die 1/3 (422) Punkte infolge Doppeldiffraktion auf (15). Die Beugungsbilder zeigen keinerlei Anzeichen für ein Oxid. Äußerst wichtig für die Untersuchungen war, die Proben so rasch wie möglich ins Elektronenmikroskop zu bringen, da sich an der Luft bald alle möglichen Oxide und Sulfide bilden.

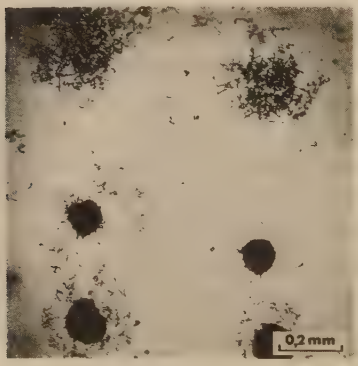


Bild 22a

Bild 22b

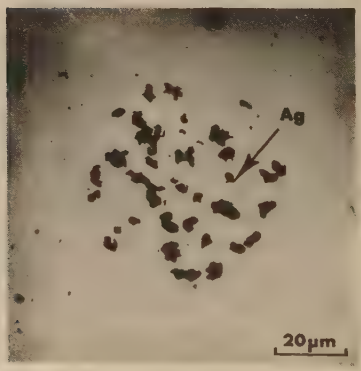


Bild 22c

Weitere Versuche wurden bei 500, 600 und 700°C durchgeführt. Abb. 22a zeigt einen Versuch bei 500°C und 760 Torr O_2, der nach 2 Stunden abgebrochen wurde. Zu diesem Zeitpunkt war die 20 µm dicke Graphitprobe durchoxydiert. Hier zeigt sich ein sehr aufschlußreicher Schichtdickeneffekt. Die dünne Schicht zeigt zu Beginn der Reaktion

eine hohe Aktivität, d.h. die Kanäle von einer Tiefe von etwa 0,1 µm bilden sich innerhalb weniger Minuten, anschließend kommt die Reaktion zum Stillstand. Ganz anders verhält sich die 600 Å dicke Schicht. Abb. 22c zeigt die Rückseite der Probe. Deutlich sichtbar sind hier die helleuchtenden Silberteilchen mit einem Durchmesser von 1 bis 2 µm. Das Metall ist also bedeutend aktiver als das Oxid.

Bei 600°C ergibt sich ein ähnliches Bild, der etwa gleichdicke Kristall ist aber bereits in 40 min durchgebrannt. Bei 700°C werden auch die dickeren Silberschichten oxydiert. Dadurch verlangsamt sich das Wachstum senkrecht zur Schichtebene.

Abb. 23a wurde bei 7,6 Torr Sauerstoffpartialdruck erhalten. Die Ausbreitung der Kanäle erfolgt innerhalb 1 sec. Sie laufen jetzt ganz regelmäßig parallel zu den Zwillingsebenen von Graphit, also senkrecht zur $\{10\bar{1}1\}$ Ebene (Bild 23b).

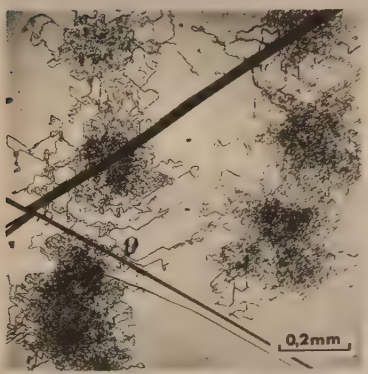


Bild 23a

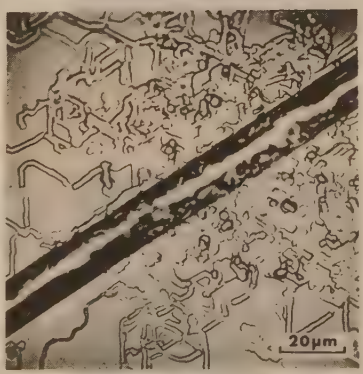


Bild 23b

In dieser Richtung ist aber gerade die Bindungsenergie von CO am kleinsten, da hier die Bindungsenergie der Kohlenstoffatome schwächer ist. Nach 1 h war auch dieser 25 µm dicke Kristall durchoxydiert. Die Oxydation ist auch hier konzentrationsabhängig.

Ein Versuch bei 100 ppm O_2 zeigte, daß sofort nach dem Gaseinlaß der ganze Film einen 100 µm breiten Kanal von etwa 1000 Å Tiefe bildet. Dieser Prozess läuft trotz des niedrigen Sauerstoffdruckes in Sekundenbruchteilen ab. Bei den dünnen Filmen bleibt die Kanalbildung aus, hier erfolgt die Oxydation zu rasch. Abb. 24 a,b,c und d zeigen Interferenzaufnahmen der aufgedampften Schichten und der Ätzfiguren nach 1 Stunde Oxydationsdauer.

Bild 24a

Bild 24b

Bild 24c

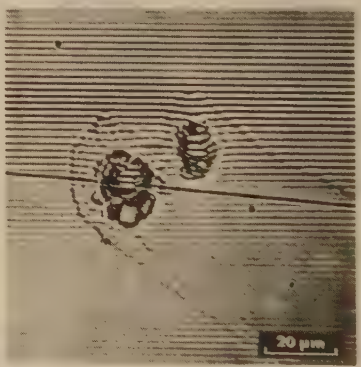


Bild 24d

An der dünnen Schicht bilden sich flache hexagonale Ätzfiguren von 0,2 bis 0,7 µm Tiefe, während die dickeren Schichten tiefe Löcher von etwa 3 µm bilden. Es wurde darum noch ein Versuch bei 10^{-3} Torr Sauerstoff und laufender Diffusionspumpe durchgeführt, um zu überprüfen, ob auch dann eine Oxidbildung auftritt. Auch hier kommt die Reaktion nach einigen Minuten vollkommen zum Stillstand.

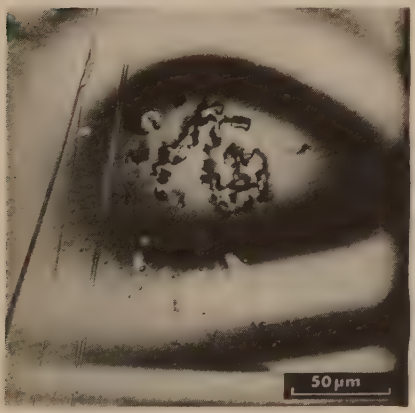


Bild 25

Bild 25 zeigt eine Interferenzkontrastaufnahme von diesem Versuch. Die Tiefe der Kanäle ist 200 bis 500 Å. Die Oxydationszeit betrug 1 Stunde. Die Silberteilchen sind nur mit einer dünnen Oxidschicht bedeckt.

Der Sinn dieser Versuchsserie war, zu zeigen, daß das Metall sowohl die Chemisorption von Sauerstoff als auch die Desorption von CO entscheidend katalysiert, und zwar ausschließlich an der Kontaktzone, und weiter, daß durch den Kontakt mit Graphit eine Oxidbildung erzwungen wird, die unabhängig vom Sauerstoffdruck ist. Die Graphitoxydation durch das Oxid ist konzentrationsabhängig, dickere Schichten sind stärker aktiv als sehr dünne. Zudem ergaben die Versuche, daß bei höheren Temperaturen die Oxidbildung forciert wird, entgegen allen thermodynamischen Betrachtungen.

Gold

Gold ist um Größenordnungen schwächer katalytisch aktiv als Silber. Innerhalb vernünftiger Versuchszeiten ist lichtmikroskopisch erst bei 800°C ein schwacher Effekt beobachtbar Abb. 26 und 27 sind elektronenmikroskopische Bilder und zeigen Goldteilchen, die am Rand von Graphitschichten katalytisch aktiv sind.

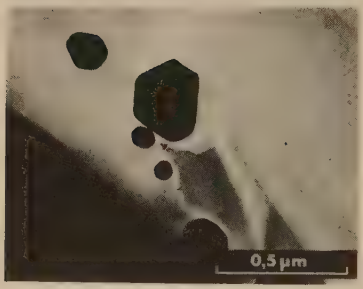


Bild 26

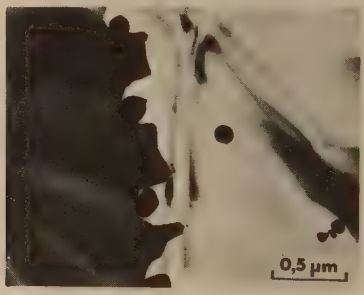


Bild 27

Beide Proben wurden je 30 min bei 760 Torr O_2 oxydiert. Die Reaktionstemperatur war bei Abb. 26 500°C, bei Abb. 27 600°C.

Abb. 28a zeigt eine 20 min bei 700°C oxydierte Probe, die nachher noch mit Gold dekoriert wurde, Abb. 28b die zugehörige Diffraktion. Das Dreieck gibt das für die Diffraktion ausgeblendete Feld wieder. Das Bild zeigt ganz deutlich, daß die Goldteilchen vollkommen inaktiv sind, wenn sie nicht mit Randatomen in Berührung stehen. Auch das Wachstum der Ätzringe um Einzelfehlstellen wird kaum beeinflußt, sogar etwas verzögert, wenn man die Ausbreitung der Ringe mit denen ohne Katalysator vergleicht. Interessant ist, daß sich die Orientierung der Kristalle im Kon-

takt mit Stufen ändert. Die bei Gold normalerweise auftretende Orientierung $|110|_{Au} \parallel |10\bar{1}0|_{Graphit}$ in Abb. 28c rotiert, wenn das Teilchen mit Graphitrandatomen in Kontakt steht, so daß $|110|_{Au} \parallel\parallel |11\bar{2}0|_{Graphit}$ ist.

Bild 28a

Bild 28b

Bild 28c

Abb. 28c ist ein defokussiertes Beugungsbild von einem der dreieckigen Kristalle, Hell- und Dunkelfeld sind gleichzeitig sichtbar.

Auch bei Gold haben wir Anzeichen gefunden für eine Oxidbildung. In den Beugungsbildern war das allerdings nie zu sehen.

Bild 29, das von derselben Probe aufgenommen wurde, zeigt an der mit dem Pfeil gekennzeichneten Stelle einen dünnen Film, der eine Art ungeordnetes Goldoxid darstellen könnte.

Noch zwei weitere Beobachtungen stützten diese Tatsache. Epitaktisch aufgewachsene Goldkristalle sind bei Durchstrahlung sehr hell, wenn sie nicht in Braggkondition sind. Das heißt nichts anderes, als daß die inelastische Streuung von Elektronen sehr

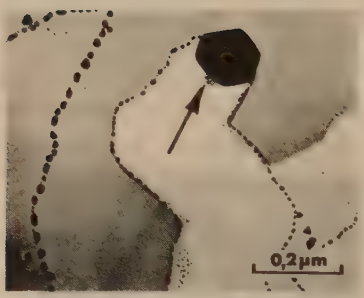


Bild 29

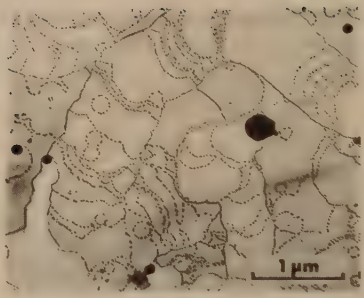


Bild 30

gering ist, mit anderen Worten die Kristalle sind sehr perfekt. Nach dem Oxydieren sind sie jedoch immer sehr dunkel, unabhängig von der Orientierung zum Elektronenstrahl. Hier werden vermutlich durch einen amorphen Film an der Oberfläche der Goldteilchen die Elektronen stark inelastisch gestreut. Ähnlich wie bei Silber sind die Teilchen zu Beginn reaktiver als nach einiger Oxydationszeit. Dies kann man aus Bild 30 entnehmen. Der Kanal, der über das ganze Bild läuft, ist, wie man aus dem Wachsen der Ringe um Fehlstellen entnehmen kann, ganz zu Beginn des Sauerstoffeinlasses entstanden. Das große sichtbare Goldteilchen ist dagegen wesentlich weniger aktiv.

Die zweite Beobachtung war, daß bei Oxydation bei 800°C und 760 Torr O_2 nach etwa 20 min sich regelmäßig das Quarzfenster oberhalb des Ofens mit einem dünnen Goldfilm belegte. Ein Kontrollversuch im Vakuum bei 10^{-5} Torr ergab jedoch selbst bei 900°C und gekühlter Quarzplatte keinen Niederschlag.

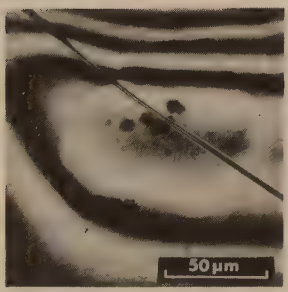


Bild 31a

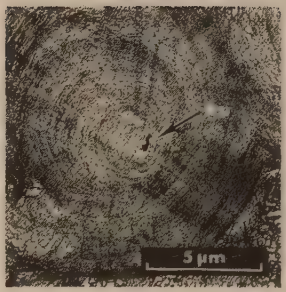


Bild 31b

Abb. 31a zeigt ein Interferenzkontrastbild von einer 30 min bei 800°C und 760 Torr O_2 oxydierten Probe. Der Angriff beträgt weniger als 2000 Å. Die anschließend golddekorierte Probe im Elektronenmikroskop zeigt ein sehr dramatisches Oxydationsverhalten. Auch hier neigt man zu der Annahme, daß Au in Form eines Oxids die Stufen kontaminiert. Au selbst verdampft bei 800°C sicher nicht und ist auch sicher keine Quelle für atomaren Sauerstoff.

Abschließend können wir sagen, daß Gold weit weniger katalytisch aktiv ist als Silber, und daß auch hier eine schwache Neigung zur Oxidbildung besteht, selbst bei so hohen Temperaturen wie 700°C.

Platin

Platin zeigte sich noch weniger aktiv als Gold, erst bei 850°C konnte innerhalb einer Stunde eine geringe Graphitoxydation festgestellt werden, jedoch bildete die Schicht keine kleinen Krater wie bei Gold, sondern korrodierte den Graphit nur am Rand des Films. Diese Korrosion hängt von der Gasströmung ab. Sie tritt an der Seite der Schicht auf, die in Richtung der Gasströmung liegt. In Abb. 32 war die Gasströmung klein, so daß der Effekt nicht beobachtbar ist. Vermutlich handelt es sich um PtO_2, das unmittelbar nach Bildung die Platinoberfläche

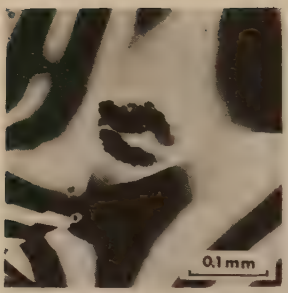


Bild 32

verläßt. Durch Gasreflexion kann es zurück zur Graphitoberfläche gelangen und hier reduziert werden. Elektronenmikroskopisch ließ sich durch Beugung nur Pt nachweisen.

Die Verhältnisse ändern sich jedoch drastisch, wenn man Pt beispielsweise von einer Wolframspirale aufdampft. Das Legieren von Wolfram mit Platin ist bekannt. Beim Aufdampfen versucht man diese Legierungsbildung, die erst bei einem Atomverhältnis Pt : W größer als 1 / 4 einsetzt, durch ein möglichst großes Verhältnis W/Pt zu verhindern. Man kann das dadurch erreichen, daß man 5 dünne Wolframdrähte mit einem Platindraht gleicher Stärke verdrillt (16). Die Versuche ergaben aber, daß das Platin doch kontaminiert ist.

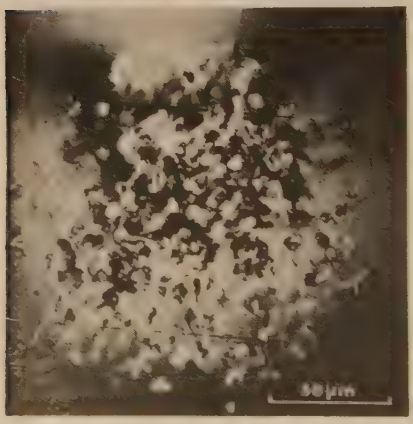


Bild 33

Interferenzkontrastaufnahme mit weißem Licht.

Bild 33 zeigt eine bei 700°C 20 min oxydierte Probe. Die Oxydation ist ganz rapid, vermutlich durch ein Wolframoxid hervorgerufen. Diese bilden eine Serie nichtstöchiometrischer Verbindungen, WO besitzt sogar metallische Leitfähigkeit. Dieser Versuch zeigt deutlich, wie wichtig die Reinheit der verwendeten Substanzen ist, um überhaupt Aussagen zu erhalten.

b) Unedle Metalle Cu, Ni, Pb

Kupfer

Kupfer bildet bei niedrigem Sauerstoffdruck oder hohen Temperaturen das einwertige Oxid Cu_2O und bei hohem Sauerstoffdruck das zweiwertige Oxid CuO. Versuche bei 760 Torr Sauerstoff, also im Existenzgebiet der CuO-Phase, ergaben bis 600°C überhaupt keinen Einfluß auf die Oxydation. Bei 650°C beginnt der CuO-Film zuerst langsam und dann immer schneller senkrecht zur Schichtebene in den Graphitkristall einzusinken. Die Inkubationszeit beträgt etwa 30 min. In weiteren 60 min ist eine Graphitschicht von 25 µm durchoxydiert.

Bildserie 34 zeigt neben der autokatalytischen Zersetzung auch noch den Einfluß des Sauerstoffdrucks auf den Oxydationsverlauf bei 720°C.

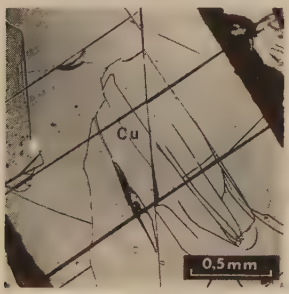


Bild 34a

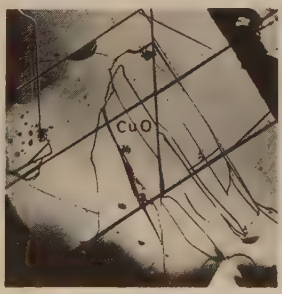


Bild 34b

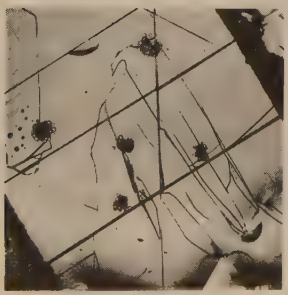


Bild 34c

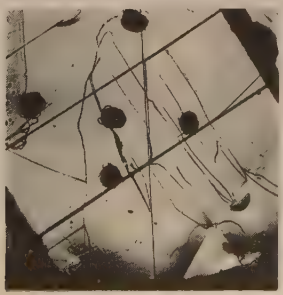


Bild 34d

In 34a sieht man die helleuchtenden Metallfilme bei 720°C im Vakuum. (Die Schichtdicke ist hier nicht variiert.) Bild 34b zeigt den Zustand nach 1 1/2 h bei 0,76 Torr Sauerstoffpartialdruck. Während der ersten Sekunden setzte eine Kanalbildung ein, danach ist keine Veränderung mehr beobachtbar. Nach 1 1/2 h wurde der Sauerstoffdruck auf 760 Torr erhöht. Bild 34c und d zeigen den Zustand nach 10 bzw. 15 min. In 34d ist die 11 µm dicke Probe durchoxydiert. Beugungsaufnahmen am Rand des Kraters zeigten allein Kupfer an. Um sicher zu sein, daß Cu der aktive Katalysator ist, wurde ein Versuch bei 800°C durchgeführt.

Bildserie 35 zeigt den rapiden Angriff einer 400 Å dicken Cu-Schicht, während die 200 Å dicke Schicht nur eine sehr schwache Katalyse zeigt.

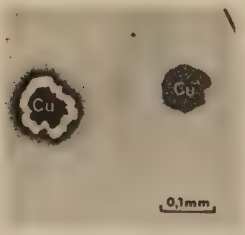


Bild 35a

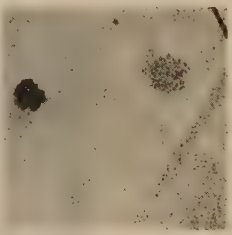


Bild 35b

Bild 35c

35a zeigt das Kupfer noch im Vakuum, 35b den Zustand 1 sec nach Sauerstoffeinlaß, 35c 3 sec später. Der Vorgang wurde mit einer Bildsequenz von 1 Bild/sec gefilmt. Zuerst sinkt das Cu in den Film ein, und dann breitet sich das Loch in lateraler Richtung aus. Der Versuch zeigt sehr deutlich, wie stark die Reaktionsraten von der lokalen Verteilung abhängen können. Obwohl hier das Verhältnis der Katalysatormenge nur 1 : 2 ist, unterscheidet sich die Reaktionsrate um einige Zehnerpotenzen.

Um das Verhalten der Oxide CuO und Cu_2O zu überprüfen, wurden bei 500°C Versuche bei 10 ppm und 100 % Sauerstoffpartialdruck durchgeführt.

Abb. 36 zeigt eine 30 min bei 10 ppm O_2 oxydierte Probe mit zugehörigem Beugungsbild. Hier ergeben sich eindeutig nur Cu_2O-

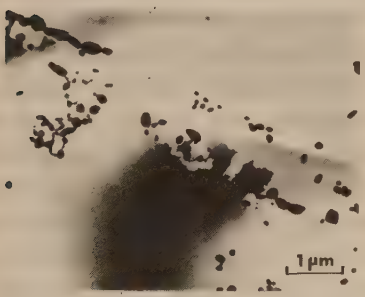


Bild 36a

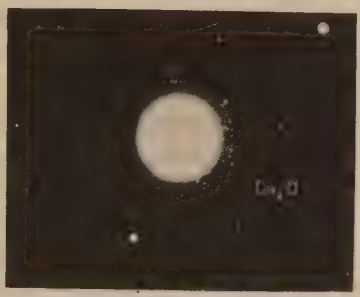


Bild 36b

Punkte. Die Aufnahme ist nahe einer "Extinktionslinie" gemacht, da hier die Schichtdickenvariation infolge Phasenkontrast wesentlich besser sichtbar ist als bei alleiniger Absorption. Die Kanäle sind von Cu_2O gebildet worden. Dies konnte durch Kontrollversuche überprüft werden. Die Cu-Kristalle sind so klein, daß sie selbst bei 10 ppm O_2 unmittelbar nach dem O_2-Einlaß oxydiert sind.

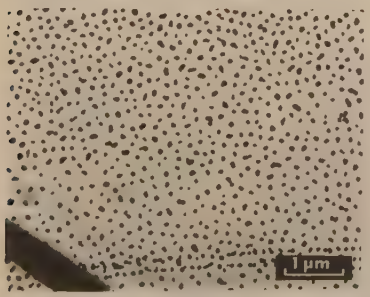


Bild 37a

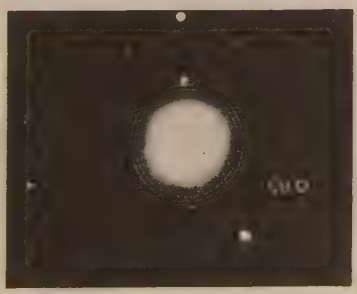


Bild 37b

Bei derselben Temperatur und 760 Torr O_2 oxydierte Proben zeigen keinerlei Korrosion, Abb. 37a zeigt einen Ausschnitt von einer Probe, b das zugehörige Beugungsbild. Es treten nur CuO-Linien auf.

Nickel

Bei Nickel wurde zunächst durch Temperversuche bis zu 700°C untersucht, inwieweit eine Reaktion mit Kohlenstoff zu NiC_3 führen kann. Diese Versuche verliefen negativ. Die auf Graphit aufgedampften Nickelfilme lassen sich abspalten, ohne die Graphitschichten zu verletzen. Auch in den Beugungsbildern konnten keine Anzeichen von Carbidbildung nachgewiesen werden, mit einer Ausnahme. Für elektronenmikroskopische Untersuchungen wurde oft das Substrat Graphit geheizt, um zusammenhängende Filme zu vermeiden. Bei zusammenhängenden Filmen ist die Katalyse natürlich schlecht beobachtbar. Die epitaktisch aufgewachsenen Kristalle sollten möglichst flach und groß sein, um eine Relation zu den optischen Untersuchungen zu haben. Zusammenhängende Filme neigen zum Sintern, so daß eine Durchstrahlung unmöglich wird. Da das Kristallwachstum stark von der Substrattemperatur und der Aufdampfrate abhängt, mußten immer erst die günstigsten Bedingungen gefunden werden. Es zeigte sich nun, daß Ni bei einer Substrattemperatur von 300°C ein besonders schlechtes Kristallwachstum zeigt, und in den Beugungsbildern tauchte neben Ni auch NiC_3 auf. Nickelcarbid zersetzt sich knapp über dieser Temperatur (17). Es ist daher sicher durch eine Reaktion des Restgases vom Pumpstand an der Graphitoberfläche entstanden. Bei 350°C gewachsene Kristalle sind schön ausgebildet.

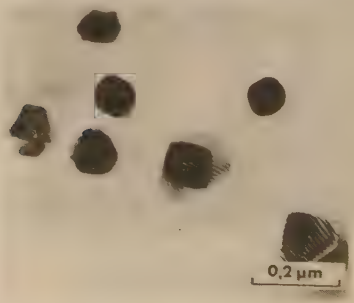


Bild 38a

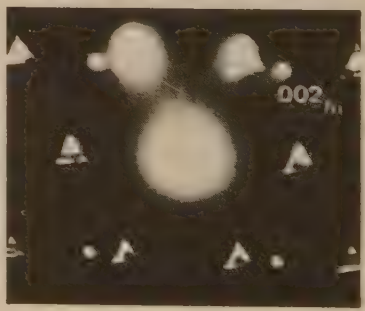


Bild 38b

Bild 38a zeigt ein Beispiel. Nickel wächst sowohl mit (111)- wie mit (100)-Orientierung auf Graphit auf. Das Moiremuster auf den Kristallen in 38a kommt durch Rotation der Gitterebenen von Nickel und Graphit und die verschiedenen Gitterebenenabstände zustande. Das in 38b gezeigte Beugungsbild eines solchen Kristalls ist ein multiples Hell-Dunkelfeldbild. Man kann hier mit einem Blick die Beugungspunkte von Graphit und Ni unterscheiden.

Dünne Nickelfilme oxydieren im untersuchten Temperaturbereich zwischen 400 und 700°C enorm schnell. Die Diffusionsvorgänge bei der Oxydation werden durch Feldkräfte, die durch die rasche Chemisorption von Sauerstoff entstehen, noch beschleunigt (18). Dasselbe gilt natürlich auch für Kupfer. Bei 500°C konnten wir bei 760 mm O_2 eine Katalyse an Randatomen von Graphit nachweisen, im Gegensatz zu CuO. Hier handelt es sich nicht um eine anfängliche Katalyse durch das Metall, was durch einen Kontrollversuch, der nur 2 min dauerte, nachgewiesen werden konnte. Die Metalloxydation verläuft unmittelbar.

Ein interessantes Ergebnis lieferten die Versuche zwischen 600 und 700°C, insbesondere was die Schichtdicke betraf. Abb. 39a, b zeigen eine 2000 Å dicke Nickeloxidschicht (hier wurde absichtlich eine größere Variation der Schichtdicke gewählt) mit Interferenzstreifen und Interferenzkontrast.

Bild 39a

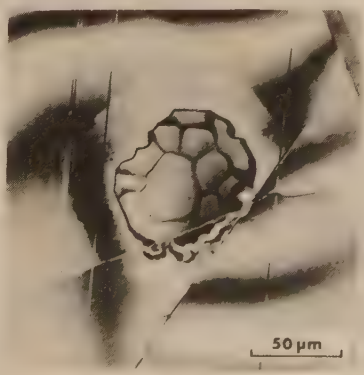


Bild 39b

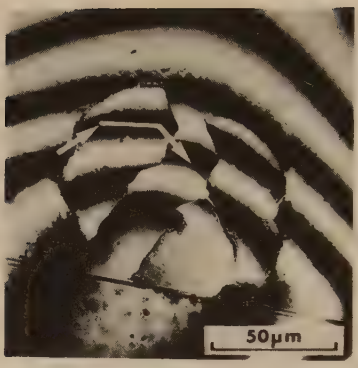


Bild 39c

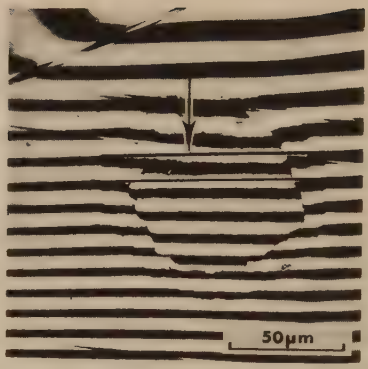


Bild 39d

Die Schichten haben am Rand keinen senkrechten Abfall. Das kommt von der Divergenz der Aufdampfquelle. Gerade an dieser Stelle,wo die Schicht dünn ist, beginnt die Korrosion. Senkrechte Stufen an Korngrenzen zeigen überhaupt keinen Effekt (Abb. c). Die Nikkelschicht war hier schon beim Aufheizen auseinandergesprungen. Es ist also keineswegs so, daß unterhalb der Schicht nur deswegen keine Katalyse stattfindet, weil die Zufuhr von Sauerstoff gehemmt ist. Die Katalyse ist hier eindeutig eine Funktion der Schichtdicke. Eine 200 Å dicke Schicht sinkt in den Kristall ein, wie man in Bild 39d sieht. Die Aufnahmen stammen von einer Probe, die 1 h bei 650°C oxydiert wurde. Bei 600°C ist die Eindringtiefe des dünnen Films in derselben Zeit etwa halb so groß.

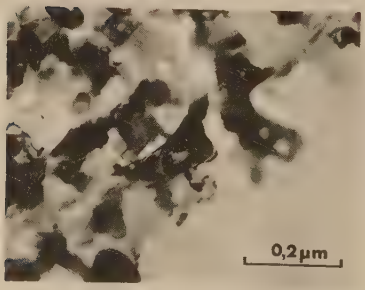


Bild 40a

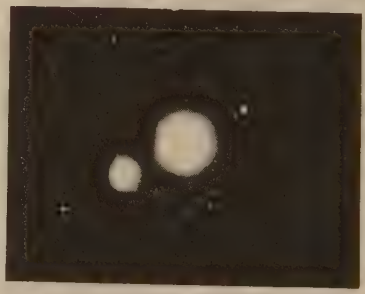


Bild 40b

Abb. 40a zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines NiO-Films von etwa 100 Å Dicke nach 30 min Oxydationszeit bei 600°C und 760 Torr O_2. Das Einsinken des Films ist leider nicht zu erkennen. Abb. 40b ist das zugehörige Beugungsbild. Die Beugungspunkte entsprechen denen von NiO.

Bei 700°C bleiben die Schichten nicht mehr zusammenhängend. Selbst eine 2000 Å dicke Schicht schmilzt in 30 Sekunden zu einem Klumpen zusammen, der dann inaktiv ist. Die Schichten ab 500 Å formen kleine Teilchen, die unregelmäßige Kanäle bilden. Abb. 41a zeigt einen ursprünglich 500 Å dicken Film nach 1 h Oxydationszeit. Die Vertiefung ist etwa 0,7 µm.

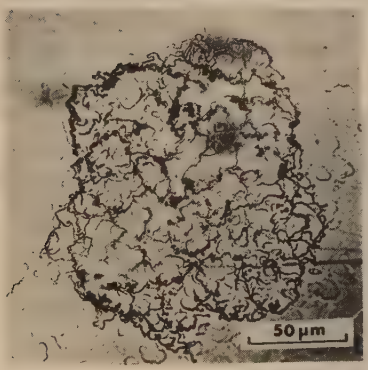


Bild 41a

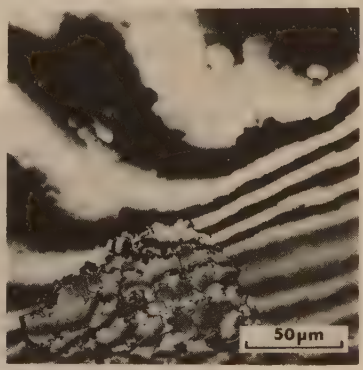


Bild 41b

Der Prozess wurde mit einer Bildsequenz von 1 Bild pro sec gefilmt. Dabei zeigt sich, daß das Nickel zunächst oxydiert. Dieser Prozess ist bei den einzelnen Schichtdicken nach verschiedenen Zeiten abgeschlossen. Der dünne Film sintert innerhalb 10 sec zu kleinen Teilchen zusammen, dabei bildet sich die Vertiefung von etwa 0,5 µm. 10 sec später ist dies beim nächst dickeren Film geschehen, und weitere 10 sec später sintert der 1000 Å dicke Film zu einem einzigen Klumpen zusammen. Es handelt

sich hier also nicht um das Metall, das aktiv ist. Über dem ganzen Nickelfilm bildet sich zuerst eine Metalloxidschicht. Sobald die Oxidgrenze die Graphitschicht erreicht hat, beginnt das Oxid lokal zu schmelzen. Danach bildet sich bei dem dicken Film ein großer weiterhin inaktiver Klumpen, bei den dünneren Filmen bilden sich jedoch aus geometrischen Gründen kleine Teilchen, die weiter katalytisch aktiv bleiben und die Reaktion vorwiegend parallel zur Schichtebene katalysieren. Abb. 41b zeigt die Bildung flacher kleiner Ätzfiguren außerhalb des Kraters.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Abb. 42) zeigen, daß diese flachen Ätzkrater am Rand mit NiO kontaminiert sind. Es muß hier offenbar ein Transport von Ni über die Gasphase stattfinden, da ähnlich wie bei Platin die Kontamination von der Gasströmung abhängt, was bei Oberflächendiffusion nicht möglich wäre.

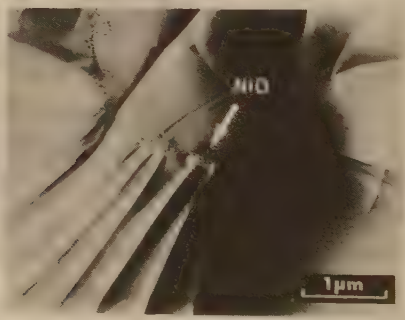


Bild 42

Palladium

Die Versuche mit Palladium verliefen zu Beginn der Reaktion ähnlich wie mit NiO bei 700°C, nur erheblich langsamer. Dies ist insofern überraschend, weil das Oxid schon sehr instabil ist. Bei 750°C beginnt dann Zersetzung des Oxids, die ebenso wie bei CuO autokatalytisch verläuft. Auch hier kommt es zur

Entzündung des Graphits. Während der Oxydation sieht man kleine Teilchen von Pd im Krater rotieren.

Bild 43a

Bild 43b

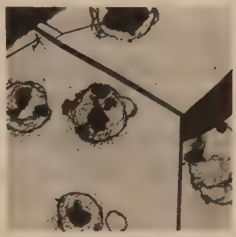


Bild 43c

Abb. 43 zeigt einen Versuch bei 800°C. Man sieht deutlich das helleuchtende Metall im Vakuum (43a). Bereits der geringe Sauerstoff im Argon oxydiert Palladium, was man an der starken Reflexionsabnahme sieht, 43c zeigt das Bild nach 10 Minuten in reiner Sauerstoffatmosphäre. Der Kristall ist durchgebrannt. Die feinen Kanäle am Rand der Krater deuten an, daß sehr kleine Palladiumteilchen sich wie die Metalle Ag und Au verhalten.

F. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

1. Die katalytische Aktivität der Edelmetalle nimmt in der Reihenfolge Ag, Au, Pt ab.

2. Silber und in schwächerem Maße Gold und Pt neigen zu einer anomalen Oxidbildung. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Neigung zur Oxidbildung sogar zu. Die Oxidbildung ist unabhängig vom Sauerstoffdruck. Die Oxide sind nur in einer dünnen Schicht beständig.

3. Die Metalle Ag und Au sind weit stärker katalytisch aktiv als die gebildeten Oxide. Bei Silber bedeckt das Oxid weite Teile der Graphitoberfläche. Bei Gold und Pt beginnt oberhalb 700°C eine Verdampfung des Oxids, wodurch Ätzkraterwände kontaminiert werden. Bei AgO_x ist die Katalyse konzentrationsabhängig. Dickere Oxidschichten sind stärker aktiv.

4. Die Metalle Cu, Ni, Pd kommen zwischen 400 und 600°C nur als Oxide vor. Die Katalyse nimmt in der Reihenfolge Cu_2O, NiO, CuO, PdO ab.

5. CuO beginnt sich ab 650°C in Cu zu zersetzen, PdO ab 750°C in Pd. Die Zersetzung erfolgt autokatalytisch, danach sind nur noch die Metalle katalytisch aktiv. Cu ist dann stärker aktiv als Pd.

6. Die Oxide Cu_2O und NiO katalysieren die Graphitoxydation schon ab 500°C.

7. An NiO und CuO wurde ein Einfluß der Schichtdicke festgestellt. Bei NiO sind nur sehr dünne Schichten bis zu 300 Å katalytisch aktiv. CuO zersetzt sich nur bei hohem Sauerstoffdruck oder dickeren Schichten.

8. Ab 700°C kontaminiert NiO weite Teile der Graphitoberfläche mit sehr dünnen Oxidfilmen, die flache Ätzkrater bilden. Bei CuO und PdO ist die Tendenz zur Kontamination der übrigen Oberfläche wesentlich geringer.

G. Diskussion

1. Betrachtung der Verhältnisse am Kontakt Katalysator-Graphit

Wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, beschränkt sich die katalytische Oxydation jeweils auf den unmittelbaren Kontakt Katalysator und Graphit. Hier unterliegen jedoch chemische Reaktionen insbesondere bei Stoffen mit hoher Elektronenleitfähigkeit dem Einfluß von elektrischen Feldkräften, die durch den Austausch von Elektronen infolge unterschiedlicher Konzentrationen und Energie zwischen den beiden Komponenten bedingt sind. Es ist daher notwendig, sich zuerst ein Bild von den Verhältnissen zu schaffen, die am Kontakt Katalysator - Graphit durch unterschiedliche Bandstrukturen der beiden Phasen entstehen, um daraus den möglichen Katalysemechanismus abzuleiten.

a) Elektronische Eigenschaften von Graphit

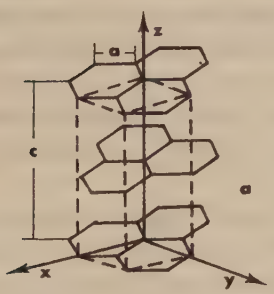
Wir beginnen mit einer kurzen Darstellung der Bandstruktur von Graphit sowie einer Aufzählung der wichtigsten experimentell ermittelten Daten, die die elektronischen Eigenschaften charakterisieren (19).

Bekanntlich bilden jeweils 3 der 4 Valenzelektronen von Kohlenstoff im hexagonalen Graphitgitter kovalente Bindungen mit den nächsten Nachbarn aus, die einen Winkel von 120° bilden und in der x-y-Ebene, also in der Schichtebene liegen. Das restliche p_z-Elektron geht π-Bindungen ein. Während die in σ-Bindungen festgelegten Elektronen lokalisiert sind, bleiben die π-Elektronen innerhalb der Schicht beweglich. Zwischen den Graphitschichten herrschen dagegen nur schwache Bindungskräfte vom van der Walls'schen Typ.

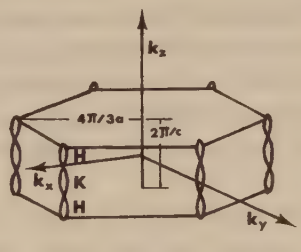
Bei einem 2-dimensionalen Bändermodell erhält man insgesamt 6 σ- und 2 π-Bänder. Für die elektronischen Eigenschaften sind nur die π-Bänder von Bedeutung. Die beiden π-Bänder berühren

sich an den 6 Ecken der hexagonalen Brillouinzone, sind hier also entartet. Das Bändermodell für 2-dimensionalen Graphit führt für die π-Bänder auf zwei sich an den Zonenecken berührende Kegel, also zu einem Halbleiter, dessen Energielücke Null ist. Valenzbandoberkante, Leitungsbandunterkante und Ferminiveau fallen zusammen, beim absoluten Nullpunkt sind keine freien Ladungsträger vorhanden.

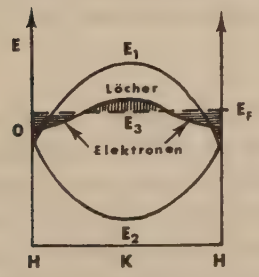
Ein verfeinertes Modell von Slonczewski und Weiss (20) berücksichtigt den Einfluß benachbarter Schichten, was zu einer schwachen Überlappung der π-Bänder führt und den experimentellen Werten bei tiefen Temperaturen besser gerecht wird. Die nachfolgende Darstellung der Einheitszelle (Bild 44a), der Brillouin'schen Zone (Bild 44b) und des Bändermodells (Bild 44c) sollen die Verhältnisse veranschaulichen.



a



b



c

Bild 44

a) 3-dimensionale Einheitszelle von Graphit

b) Brillouin'sche Zone

c) Bandmodell nahe der Zonenkante HKH nach Slonczewski und Weiss (20).

Die hohe elektrische Leitfähigkeit und die extrem kleine Hallkonstante von 0,07 cm^3/Coul. bestätigen u.a. das gleichzeitige Vorhandensein von positiven und negativen Ladungsträgern in hoher Konzentration. Untersuchungen der galvanomagnetischen Effekte ergeben für die Ladungsträgerkonzentration n, die effektive Masse m und die Beweglichkeit μ von Elektronen und Löchern bei 298°K. folgende Werte (19):

$$n_E = n_L = 7{,}04 \cdot 10^{18}/cm^3$$

$$\mu_E = 1{,}13 \cdot 10^4 \ cm^2/Vsec \qquad \mu_L = 1{,}01 \cdot 10^4 \ cm^2/Vsec$$

$$m_E = 0{,}038 \ m_o \qquad m_L = 0{,}057 \ m_o$$

m_o = Masse des freien Elektrons.
Die Fermienergie beträgt 0,02 eV.

Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands parallel zur Schichtebene ist durchweg positiv, die Steigung nimmt aber von 200°K an ab, was entsprechend der kleinen Bandüberlappung zu dieser niederen Entartungstemperatur führt (21). Der positive Temperaturkoeffizient kommt durch die starke Phononenstreuung zustande, welche die Ladungsträgererzeugung überkompensiert.

Senkrecht zur Schichtebene nimmt der Widerst nd mit zunehmender Temperatur ab und ist um 2 bis 4 Zehnerpotenzen größer. In dieser Richtung handelt es sich also um einen Eigenhalbleiter mit breiter verbotener Zone, die nach optischen Untersuchungen (22) größer als 4,5 eV ist.

Dotierungsversuche mit Alkalimetallen und Halogenen (23), die beide interlamellare Verbindungen mit Graphit bilden, zeigen eine Zunahme der Leitfähigkeit. Das Alkaliatom gibt sein Valenzelektron vollständig an das Leitungsband ab, macht Graphit also metallähnlicher, während die Halogenatome je ein Elektron aus dem Valenzband aufnahmen und damit ein zusätzliches Elektronenloch schaffen, also p-dotierend wirken. Die angeführten experi-

mentellen Daten genügen für eine Betrachtung der folgenden Grenzflächenphänomene.

b) Metall - Graphit - Übergang

Wir betrachten zunächst die Grenzfläche des Metall - Graphitkontaktes, den ein katalytisches Metallteilchen in Kontakt mit Graphit bildet. Die Forderung nach thermischem Gleichgewicht zwischen Metall und Graphit erfordert, daß die Fermikanten beider Systeme auf gleiche Höhe gebracht werden. Es werden also Elektronen vom Metall zum Graphit übergehen, sofern die Vakuumaustrittsarbeit des Metalls ϕ_{Me} kleiner als die von Graphit ϕ_C ist. Dadurch entsteht am Metall eine positive, am Halbleiter eine negative Oberflächenladung, was ein elektrisches Feld zwischen Metall und Graphit zur Folge hat. Mit zunehmender Annäherung von Metall und Graphit tritt eine Bandkrümmung ein, die sich wegen der kleinen Zustandsdichte an der Fermikante von Graphit praktisch allein auf diesen beschränkt (Bild 45). Im Grenzfall des innigen Kontaktes ergibt sich die Barrierehöhe $\phi_B = \phi_C - \phi_{Me}$

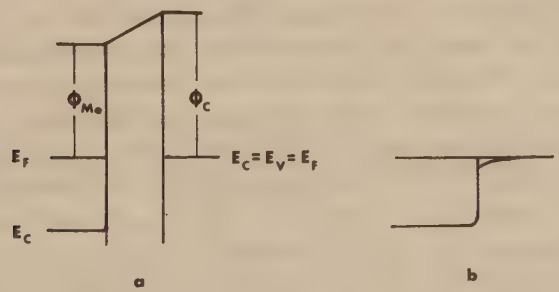


Bild 45

Bildung des Kontaktes zwischen Metall und Graphit. Für Graphit ist wegen der geringen Bandüberlappung von 0,02 eV und der Fermienergie von 0,02 eV Unterkante des Leitungsbandes E_L Oberkante des Valenzbandes E_V und Fermikante E_F als eine Linie gekennzeichnet. a) Metall und Graphit weit getrennt, b) im innigen Kontakt. $\phi_{Me} < \phi_{Graphit}$

Infolge Oberflächenzuständen und des Bildpotentials ist $\phi_B < \phi_C - \phi_{Me}$.

Unter den gemachten Voraussetzungen wird das Ferminiveau im Metall abgesenkt und im Graphit angehoben. Für Metalle mit kleiner Zustandsdichte nahe der Fermikante, wie das für die sp-Metalle Cu, Ag und Au zutrifft, hat dieser Effekt ganz beträchtliche Folgen, wie Schwab (24) an einer Reihe von katalytischen Reaktionen zeigen konnte. Dasselbe muß auch für das Halbmetall Graphit entsprechend der Lage des Ferminiveaus an den Bandkanten zutreffen. Die Konsequenzen müssen folgende sein: Infolge der Krümmung der Bandkanten im Graphit nach unten muß die Chemisorption von Sauerstoff beschleunigt werden. Dieser Prozess bleibt allein auf den Bereich der Bandkrümmung beschränkt, der infolge der hohen Leitfähigkeit von Graphit entsprechend klein ist und in der Größenordnung 10 - 100 Å liegen dürfte.

Das Absenken des Ferminiveaus im Metall hat zur Konsequenz, daß die Oxidbildung begünstigt wird. Der Prozess ist äquivalent einer anodischen Oxydation. Mit zunehmender Temperatur steigt bei Graphit die Ladungsträgerkonzentration, beim Metall bleibt sie wegen der extrem hohen Entartungstemperatur unverändert. Für die Verhältnisse am Kontakt könnte sich das dahingehend auswirken, daß auch eine Bandkrümmung im Metall zu berücksichtigen ist. Aus theoretischen Berechnungen über Bimetallkontakte (25) weiß man, daß hier keineswegs nur eine einfache Doppelschicht auftritt. Wenn auch die Reichweite der Bandkrümmung nur 1 - 2 Å beträgt, so kann das doch zu einer erhöhten Aufnahme von Sauerstoff bzw. Oxidbildung führen, da in dem betrachteten Fall die Bandkrümmung im Metall nach oben geht. Dies könnte ein Grund für eine Oxidbildung der sp-Metalle Ag und Au bei höheren Temperaturen sein.

Aus den Überlegungen folgt weiter, daß der Einfluß der Metalle auf die katalytische Oxydation zumindest qualitativ mit der

Größe der Differenz $\phi_C - \phi_{Me}$ abnehmen muß. Dies kann natürlich nur zu Beginn der Reaktion erwartet werden, solange keine Oxidschichten zwischen Katalysator und Graphit bestehen. Sonst fällt nämlich der Hauptteil des Kontaktpotentials an diesem Oxidfilm ab, und die Bandkrümmung nimmt entsprechend in nicht vorhersagbarer Weise ab.

Bei den verwendeten Metallen wirkt sich das Absenken des Ferminiveaus dahingehend aus, daß Donatorreaktionen, d.h. Reaktionen, bei denen der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt einer Reaktion der vorübergehende Übergang eines Elektrons an den Katalysator ist, beschleunigt werden (24). Man kann sich die Verhältnisse an folgendem Modell klarmachen (Bild 46):

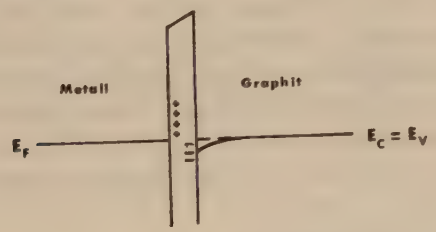


Bild 46

Metall - Graphit-Übergang mit Zwischenschicht von ca. 10Å.

Der negative Oberflächenkomplex $|CO|^-$ an Graphit stellt Donatoren unter dem Ferminiveau dar. An der Metalloberfläche sitzen positive Oberflächenzustande $|e|^+$ oberhalb des Ferminiveaus. An der Fermikante kann also folgende Reaktion stattfinden:

$$|CO|^- + |e|^+_{\text{Metalloberfl.}} = (CO)ads \qquad (1)$$

mit den 2 möglichen Folgereaktionen:

$$(CO)ads = CO\ Gas \qquad (2)$$

$$(CO)ads + e_{\text{Metalloberfl.}} + O^- = CO_{2Gas} \qquad (3)$$

Damit wird die Wirkung des Katalysators sehr anschaulich. Er bewirkt nämlich an der Reaktionsfläche gerade das, was bei höheren Temperaturen im Graphit von selbst eintritt, nämlich eine gleichzeitige Erhöhung der Elektronen- und Löcherkonzentrationen und damit der Oxydationsrate.

Wir möchten darauf hinweisen, daß es sich hier um eine grobe Vereinfachung der tatsächlich vorhandenen Verhältnisse handelt. Bei der Chemisorption von Sauerstoff ändern sich eine Reihe von Parametern u.a. auch die Elektronenaffinität durch die mögliche Bildung von Dipolschichten. Je nach Anzahl der Oberflächenzustände sowie Lage zum Ferminiveau wird der Einfluß der Differenz der Austrittsarbeiten von Katalysator und Graphit größer oder kleiner. Dies läßt sich jedoch nur durch physikalische Methoden der Oberflächenphysik, z.B. der Kelvinmethode untersuchen.

c) Oxid - Graphit - Übergang

Die Oxide der Metalle Cu, Ni und Pb sind Störstellenhalbleiter. Die elektrische Leitfähigkeit kommt durch eine Fehlbesetzung im Kationengitter zustande. Je nachdem, ob es sich um Metallionenleerstellen oder Metallionen auf Zwischengitterplätzen handelt, spricht man von p-oder n-Halbleitern.

Bei p-Halbleitern wird die negative Ladung der Kationenleerstellen durch frei bewegliche Elektronenlöcher im Valenzband kompensiert. Hier entsteht also Löcherleitung, das Ferminiveau liegt im verbotenen Band nahe der Valenzbandoberkante. Obwohl die Ladungsträgerkonzentration in derselben Größenordnung wie die von Graphit liegt, ist die Entartungskonzentration infolge des starken ionischen Anteils der Oxidbildung viel höher. Die

Zustandsdichte an der Fermikante gehorcht daher der Boltzmannstatistik, bei Graphit dagegen der Fermistatistik.

Wir beschränken uns hier auf den Fall des p-Halbleiters, da alle vorkommenden Oxide von diesem Typ sind. Es sei wieder vorausgesetzt, daß $\phi_{Ox} < \phi_C$ ist. Unter diesen Voraussetzungen entfällt die Bandkrümmung vorwiegend auf das Oxid (Abb. 47a,b). Infolge der kleineren Leitfähigkeit des Oxids ist der Bereich der Abweichung von der Ladungsneutralität entsprechend größer und kann bis 0,1 µm betragen.

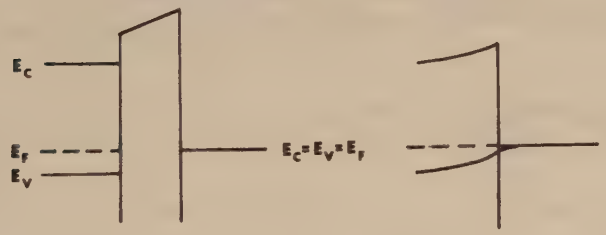


Bild 47a Bild 47b

Bildung des Kontaktes eines p-Halbleiters mit Graphit. $\phi_{Ox} < \phi_C$ a) Halbleiter und Graphit weit getrennt, b) im innigen Kontakt.

Die Bandkrümmung im Oxid nach oben bedeutet eine Anreicherung von Elektronenlöchern an der Kontaktstelle. Elektronenlöcher werden aber gerade für die in Gl. 2 dargestellte Reaktion, d. h. die Desorption des Oberflächenkomplexes benötigt. Im Gegensatz zu Metallen wird hier aber die Chemisorption von Sauerstoff weit weniger stark beschleunigt. Die Chemisorption ist nach (26) bei 400°C ein sehr langsamer Prozess, der eine Aktivierungsenergie von 30kcal/Mol erfordert. Die Katalyse wird

daher auf höhere Temperaturen beschränkt, bei denen die Chemisorption von Sauerstoff an Graphit genügend rasch ist und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Desorption des gebildeten Oberflächenkomplexes ist.

p-Halbleiter zeigen eine Abhängigkeit der Störstellenkonzentration vom Sauerstoffdruck. Mit zunehmenden Sauerstoffdruck nimmt die Störstellenkonzentration zu. Im Fall eines einwertigen Metalls ergibt sich die Gleichung

$$O_2 = 4\ |Me|' + 4\ |e|^{\bullet} + 2Me_2O \qquad (4)$$

die besagt, daß ein Sauerstoffmolekül O_2 bei der Bildung von 2 Oxidmolekülen Me_2O gleichzeitig 4 Kationenleerstellen $|Me|'$ und 4 Elektronenlöcher $|e|^{\bullet}$ schafft. Nach dem Massenwirkungsgesetz folgt

$$P_{O_2} / c(|Me|')^4 \times c(|e|^{\bullet})^4 = K \qquad (5)$$

und mit $|Me|' = |e|^{\bullet}$

$$c(|Me|') = K\ P_{O_2}^{1/8} \qquad (6)$$

Die Fehlstellenkonzentration $c(|Me|')$ ist also prop. zur achten Wurzel aus dem Sauerstoffdruck P_{O_2}. Für ein 2-wertiges Metall ergibt sich entsprechend

$$1/2\ O_2 = |Me|'' + 2\ |e|^{\bullet} + MeO \qquad (7)$$

$$c(|Me|'') = K\ P_{O_2}^{1/6}, \qquad (8)$$

also eine stärkere Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck.

Da die Chemisorption von Sauerstoff am Graphit ebenfalls mit dem Druck zunimmt (26), müssen höhere Temperaturen und Drücke zu einer verstärkten Katalyse führen. In jedem Fall wird verständlich, daß kleine Teilchen, deren Dimensionen kleiner als die durch den Sauerstoffdruck und den Kontakt mit Graphit bedingte Breite der Raumladungszone sind, katalytisch stärker aktiv sind als dicke Schichten.

2. Diskussion eines Reduktions-Oxydationszyklus

Unter einem Reduktions-Oxydationszyklus wollen wir die Reduktion des Oxids durch CO und anschließende Oxydation des Metalls oder Oxids verstehen. Dieser Prozess hat im Grunde genommen nichts mit dem von Duval (4) vorgeschlagenen Mechanismus der Zwischenverbindungen zu tun.

Bei genügend hoher Temperatur kann an der Phasengrenze eines Oxids eine Reaktion von CO mit Gittersauerstoff auftreten

$$CO = CO^{+} + e' \qquad (9)$$

$$CO^{+} + MeO + e' = CO_2 + Me \qquad (10)$$

Hier wird ein Großteil der Reaktionsenergie bei der Bildung von CO_2 direkt dem Metallatom übertragen, so daß entweder eine Verdampfung oder eine lokale Erhitzung stattfindet. Im ersten Fall kann eine Reoxydation in der Gasphase stattfinden, im zweiten Fall eine autokatalytische Zersetzung des Oxids einsetzen. Für diesen Prozess ist aber stets eine hohe Temperatur erforderlich, da die Reaktion (9) sonst nicht stattfinden kann.

Gegen die Annahme, die verwendeten Metalle könnten bei tieferen Temperaturen durch Dissoziation von Sauerstoff die Aktivierungsenergie der Oxydation von Graphit erniedrigen, sprechen die bei der Metalloxydation auftretenden Feldkräfte zwischen chemisorbiertem Sauerstoff und Metalloberfläche (18). Hier verläuft die Reaktion immer in Richtung Metalloxydation. Nur bei

den Edelmetallen wäre ein solcher Prozeß möglich. Er erklärt aber keineswegs die Kanalbildung der Metalle, die sicher auf elektrostatische Kräfte zurückzuführen ist.

3. Deutung der experimentellen Befunde auf der Basis von Grenzschichteffekten

Nach den vorhergehenden Überlegungen finden die experimentellen Ergebnisse bei den Edelmetallen eine einfache Deutung, wenn man für die Vakuumaustrittsarbeiten die Reihenfolge $\phi_{Ag} < \phi_{Au} < \phi_{Pt} \approx \phi_C$ annimmt. Hier gerät man allerdings in ein gewisses Dilemma. Gegen die Reihenfolge der Metalle wird man nichts einzuwenden haben, für ϕ_C gibt es leider sehr spärlich Werte. Aufgrund von Thermokraftmessungen (23) besteht auch noch ein Unterschied zwischen der Richtung parallel und senkrecht zur Schichtebene, wobei $\phi_{\perp} > \phi_{\parallel}$. Wir möchten auf diesen Punkt nicht weiter eingehen, er kann nur durch Messungen geklärt werden. In jedem Fall läßt sich mit dieser Annahme die starke Aktivität von Silber sowie die anomale Oxidbildung deuten. Über die Fehlordnung des Oxids AgO_x ist nichts bekannt, selbst seine Zusammensetzung ist unbekannt.

Das Einsinken der Silberteilchen in Graphit bei tieferen Temperaturen kann auf eine anomal erhöhte Sauerstofflöslichkeit zurückgeführt werden, die durch das Absenken des Ferminiveaus hervorgerufen wird. Andrerseits kann natürlich auch durch eine Dissoziation des an sich instabilen Oxids eine Graphitoxydation stattfinden. Atomarer Sauerstoff, der in beiden Fällen entsteht, kann Graphit ohne Bevorzugung einer kristallographischen Richtung (27) angreifen. Dazu sind auch keine Fehlstellen in der Schicht notwendig.

Bei Gold ist dieser Effekt weit weniger stark ausgeprägt, weil einmal die Sauerstofflöslichkeit weit geringer ist und zudem auch der Unterschied der Vakuumaustrittsarbeiten kleiner ist.

Daß die Katalyse durch Platin selbst bei 850°C so schwach ist, verwundert, da Platin bei dieser Temperatur ein guter Sauerstoffaktivator ist. Auch hier müssen durch den Kontakt die Verhältnisse dahingehend beeinflußt werden, daß es diese Eigenschaften verliert.

Bei den p-leitenden Oxiden Cu_2O, NiO und PdO war die Katalyse bis 600°C sehr schwach. Nach dem Randschichtmodell ist das auch zu erwarten. Bei Cu_2O war schon bei sehr niedrigem Sauerstoffdruck eine Katalyse feststellbar. Die experimentell festgestellte (18) schwächere Abhängigkeit der Fehlstellenkonzentration vom Sauerstoffdruck gegenüber Ni könnte eine Erklärung dafür sein. Außerdem ist die Fehlstellenkonzentration höher. Bei NiO nimmt sie oberhalb 400°C stark ab.

Auch die Abhängigkeit der Schichtdicke bei NiO steht in Übereinstimmung mit den Erwartungen. Dünne Schichten sind an der Oberfläche stärker p-leitend und daher katalytisch aktiver. Die Kontamination der Oberfläche mit NiO ist auf eine Reaktion mit Gittersauerstoff zurückzuführen. Verdampfendes Ni wird in der Gasphase oxydiert und kann sich in der Umgebung der aufgedampften Stelle wieder niederschlagen. Bei Gold findet dieser Prozess nicht statt. Goldoxid ist nur an der Oberfläche von Graphit beständig. Gelangt Gold infolge Reduktion in die Gasphase, so kann es sich nicht wieder auf Graphit niederschlagen. Dies konnte durch Aufdampfversuche nachgewiesen werden. Bei einer Graphittemperatur von 600°C wird Gold vollständig reflektiert. Dasselbe gilt auch für Nickel. Vorausgesetzt ist natürlich, die Aufdampfrate ist nicht zu hoch.

Bei PdO konnte bei 700°C keine Katalyse aufgrund seiner Störstellenkonzentration festgestellt werden. Sie ist auch viel niedriger als bei NiO, daher wird auch die Chemisorption von O_2 an Graphit nicht beschleunigt, was bei NiO auf jeden Fall eintritt. Sonst wäre das Einsinken der dünnen Schichten, die übrigens nicht zusammenhängend sind, überhaupt nicht erklärlich. Ein Vergleich mit der Oxydationsrate von Graphit ohne Katalysa-

tor ergibt bei NiO bei 700°C eine Erhöhung um den Faktor 10^3 bis 10^4 senkrecht zur Schichtebene, bei PdO jedoch praktisch keine. Ein Vergleich der freien Bildungsenthalpie zeigt, daß sie für PdO bei 700°C + 4kcal/Mol, für NiO dagegen - 50 kcal/Mol beträgt. Damit wird der Einfluß der Randschicht ganz besonders deutlich.

Ab 750°C beginnt die Dissoziation von PdO, die am Rand der Schichten durch CO ausgelöst wird. Bei Pd wird das chemische Potential zur Metallkeimbildung schnell erreicht, und damit setzt eine autokatalytische Zersetzung ein. Hier verlaufen Dissoziation, Reduktion und Oxydation parallel.

Ähnlich wie bei PdO ist der Prozess bei CuO. CuO ist ein Eigenhalbleiter, d.h. das Ferminiveau liegt in der Mitte der verbotenen Zone. Durch das beim Kontakt mit Graphit anzunehmende Absenken des Ferminiveaus in CuO wird die Bereitschaft zur Dissoziation vermindert. Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der Schichtdicke und vom Sauerstoffdruck. Erst bei hohem Sauerstoffdruck oder größeren Schichtdicken, die beide der durch Graphit sozusagen erzwungenen p-Leitung entgegenwirken, tritt die erwartete Dissoziation ein. Diese p-Leitung bedeutet ja nichts anderes als einen Unterschuß an Sauerstoff gegenüber dem Gleichgewichtszustand. Die Abhängigkeit von der Schichtdicke deutet auf die begrenzte Reichweite der elektrischen Feldkräfte hin.

Das Metall Cu ist ähnlich stark aktiv wie Ag, was ebenfalls mit der niedrigen Vakuumaustrittsarbeit konform geht.

Abschließend sei noch auf einen Punkt aufmerksam gemacht, der die Auswahl der Graphitkristalle betrifft. Graphit zeigt ebenso wie Siliciumcarbid Polytypismus, d.h. eine Periodizität in c-Richtung, die viele Gitterebenen umfassen kann. Von SiC weiß man aus Lumineszenzuntersuchungen, daß sich die Bandlücke mit zunehmender Periodizitätslänge bis 1 eV vergrößert. Von uns

wurden immer Kristalle mit großer Stufenhöhe der Wachstumsspiralen verwendet. Inwieweit sich der Polytypismus von Graphit auf seine elektronische Struktur auswirkt, ist unbekannt.

H. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit diente der Aufklärung des Mechanismus der katalytischen Korrosion von einkristallinem Graphit durch Metalle und deren Oxide.

Nach einer Analyse der Defekte und restlichen Verunreinigungen in den verwendeten Graphiteinkristallen sowie deren Einflusses auf die Oxydation durch molekularen Sauerstoff wurden die ausgewählten Katalysatoren Ag, Au, Pt, Cu, Ni, Pd in Form geometrischer Muster aufgedampft. Dabei wurde neben den Parametern Sauerstoffdruck und Temperatur insbesondere auch der Einfluß der Schichtdicke der aufgedampften Katalysatoren in die Untersuchungen miteinbezogen.

Unter sorgfältigem Einhalten definierter Reaktionsbedingungen konnte gezeigt werden, daß eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen Katalysator und Graphit besteht. Diese führt zu einem anomalen Verhalten der als Katalysator verwendeten Edelmetalle bzw. der Oxide der übrigen Metalle, das sich jedoch aufgrund der Randschichttheorie der Katalyse widerspruchsfrei deuten läßt. Dazu ist allein die Annahme notwendig, daß die Elektronenaffinität von Graphit ähnlich groß ist wie die von Platin.

Aus dieser Theorie erklärt sich die beobachtete hohe Aktivität der Metalle Silber und Kupfer sowie die weit schwächere von Au und Pt. Ebenso folgt daraus die anomale Oxidbildung der Edelmetalle Silber und Gold bis 700°C, die unabhängig vom Sauerstoffdruck ist.

Die Aktivität der Oxide nimmt in der Reihenfolge Cu_2O, NiO, CuO, PdO ab. Dies ist im Einklang mit der aus der Randschichttheorie zu erwartenden Abhängigkeit von der Störstellenkonzentration der Oxide. Ebenso konnte die begrenzte Reichweite

der am Kontakt Graphit - Katalysator entstehenden Feldkräfte durch die Schichtdickenvariation nachgewiesen werden.

Der gefundene Einfluß des Sauerstoffdruckes auf die Störstellenkonzentration der Oxide steht ebenfalls in Einklang mit den Erwartungen.

Der chemische Zustand der Katalysatoren konnte mit Hilfe elektronenmikroskopischer Durchstrahlungs- und Beugungsaufnahmen bestimmt werden. Daraus ergab sich, daß Annahmen, die auf thermodynamischen Betrachtungen beruhen, zu falschen Ergebnissen führen. Durch die elektrischen Feldkräfte an der Grenzschicht wird der Existenzbereich chemischer Verbindungen entscheidend verändert.

I. Literaturverzeichnis

1. J.M. Thomas, in Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 1 (P.L. Walker, Jr., ed.), Dekker, New York, 121, 1965.

2. G.R. Henning, in Chem. and Phys. of Carbon, Vol. 2, 31, 1966.

3. P.L. Walker, Jr., M. Shelef, and R.A. Anderson, in Chem. and Phys. of Carbon, 4, 316 (1969).

4. X. Duval, J. Chem. Phys., 58, 3 (1961)

5. F.J. Long und K.W. Sykes, Proc.Roy.Soc. (London), A215, 100, (1952).

6. G.-M. Schwab, Surface Science, 13, 198 (1969).

7. F.S. Feates, J. of Nucl. Mat., 27, 325 (1968).

8. R. De Cat, Patent Nr. 3723/68 XIII/1283, Europäische Gemeinschaften, Luxemburg.

9. A. Stingele, Symp. on Thermod. of Nucl. Mat., Vienna, SM 98/2, (1967).

10. R. De Cat, Interne Euratomberichte Petten, Nr. 55/c und 58/c, Europäische Gemeinschaften, Luxemburg.

11. S. Amelinckx, P. Delavignette, und M. Heerschap, in Chem. and Phys. of Carbon, 1, 1, 1965.

12. E. Fitzer und H. Schlesinger, Carbon, 3, 247, (1965).

13. Private Mitteilung v. M. Heerschap.

14. H. Polle, Diss. Univ. München (1965), K. Gossner und H. Polle, Z.Phys.Chem. N.F., 54, 93, (1967).

15. D.W. Pashley und M.J. Stowell, Phil.Mag., 8, 1605, (1963)

16. L. Holland, The Vacuum Deposition of Thin Films, John Wiley and Sons, New York, 1956.

17. B. Jacobson und A. Westgren, Z. Phys. Chem., 20B, 361, (1933).

18. K. Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen, 2. Aufl., Springer Verlag, Berlin - New York, 1966.

19. Gmelins Handbuch der Anorg. Chem., Kohlenstoff, Teil B-2, 1968.

20. J.C. Slonczewski und P.R. Weiss, Phys. Rev., 109, 272, (1958)

21. D.E. Soule, Phys. Rev., 112, 698 (1958).

22. S. Ergun, in Chem. and Phys. of Carbon, 3, 45, 1968.

23. A.R. Ubbelohde, F.R.S. und F.A. Lewis, Graphite and its Crystal Compounds, Oxford, Clarendon Press 1960.

24. G.-M. Schwab, Angew. Chem., 11, 399, (1961)

25. C.B. Duke, Solid State Phys., Suppl. 10, Academic Press, New York - London, 1969.

26. P.L. Walker, Jr., L. Austin und J. Tietjen, in Chem. and Phys. of Carbon, 1, 327, 1965.

27. H. Marsh, E. O'Hair, R. Reed and W.F.K. Wynne-Jones, Nature, 158, 1195, (1963).

Lebenslauf

Am 30. Juni 1936 wurde ich, Odo Ruczka, als erster Sohn des Bauingenieurs Ferdinand Ruczka und dessen Ehefrau Elly geb. Kratachwill in Karwin/Oberschlesien geboren.

Nach der Ausweisung im Sommer 1946 besuchte ich die Volksschule und anschließend die Oberrealschule in Neuburg an der Donau.

1956 begann ich an der Universität München mit dem Physikstudium. Nach Ablegen der Diplomprüfung im Sommer 1965, war ich vorübergehend in der Halbleiterentwicklung bei Siemens in München und am Institut für Strahlenforschung in Neuherberge tätig.

Ende 1966 erhielt ich durch Vermittlung von Herrn Professor G.-M. Schwab und Herrn Dr. A. Stingele ein Dissertationsstipendium bei Euratom. Die vorliegende Arbeit entstand unter ihrer Anleitung am Euratom-Forschungszentrum Petten in Holland.

Seit 1970 arbeite ich bei der Firma Osram in München auf dem Gebiet der Elektrolumineszenz.